

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Alirio RODRIGUES

Ingénieur Universidade do Porto (Portugal)

**PREMIÈRE THÈSE : APPLICATION DES MÉTHODES DU GÉNIE CHIMIQUE
A L'ÉCHANGE D'IONS
EXEMPLE DE L'ÉTAPE ANIONIQUE EN DÉMINÉRALISATION**

**DEUXIÈME THÈSE : LE RÉACTEUR FLUIDISÉ A TROIS PHASES : APPLICATIONS
INDUSTRIELLES**

Soutenues publiquement le Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. Le GOFF
Examineurs : MM. VILLERMAUX
TONDEUR
VALENTIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555024_0019

UDART & CLÉMENT

RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Alirio RODRIGUES

Ingénieur Universidade do Porto (Portugal)

PREMIÈRE THÈSE : **APPLICATION DES MÉTHODES DU GÉNIE CHIMIQUE
A L'ÉCHANGE D'IONS**

EXEMPLE DE L'ÉTAPE ANIONIQUE EN DÉMINÉRALISATION

DEUXIÈME THÈSE : **LE RÉACTEUR FLUIDISÉ A TROIS PHASES : APPLICATIONS
INDUSTRIELLES**

Soutenues publiquement le **Octobre 1973** devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. Le GOFF
Examineurs : MM. VILLERMAUX
TONDEUR
VALENTIN

A MA FEMME

A MES ENFANTS

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Centre de Cinétique Physique et Chimique du C.N.R.S., sous la direction de Monsieur le Professeur P. LE GOFF.

Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de présider ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur VILLERMAUX, Professeur de Génie Chimique à l'ENSIC, d'avoir bien voulu faire partie du jury de thèse, ainsi que Monsieur VALENTIN, Ingénieur au Centre de Recherches de la Société ELF, d'accepter de s'y joindre.

Ma reconnaissance va également à Daniel TONDEUR, Chargé de Recherches au C.N.R.S., chef du Groupe d'échange d'ions du C.C.P.C., pour les discussions que l'on a pu avoir et pour la correction attentive du manuscrit, à mes camarades de travail John DODDS, Georges GREVILLOT, Michel BAILLY pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer et à Anne-Marie MERLE pour la réalisation de quelques expériences.

Je remercie le Gouvernement Français et l'"Universidade de Luanda" (Portugal) pour l'appui financier qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à Monsieur GUEDES de CARVALHO, Professeur de Génie Chimique à l'Universidade do Porto, pour la confiance qu'il m'a témoignée et l'orientation de ma carrière et aux Professeurs Mello MENDES et Neves da SILVA pour les encouragements qu'ils m'ont prodigués au cours de mon séjour à Nancy.

Je ne saurais oublier les autres personnes travaillant au laboratoire, en particulier Madame FRANCOIS, pour la frappe de ce mémoire et Monsieur ALMEIDA pour l'exécution d'une partie des dessins.

PLAN GENERAL

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

CHAPITRE 2 - ETUDE CINETIQUE DU PROCESSUS D'ECHANGE D'IONS ACCOMPAGNE DE NEUTRALISATION EN REACTEUR AGITE FERME

- 1 - Introduction
- 2 - Théorie de l'échange d'ions accompagné de neutralisation
- 3 - Présentation et discussion des résultats
- 4 - Conclusion

CHAPITRE 3 - ETUDE DE L'ECHANGE D'IONS EN REACTEUR AGITE OUVERT

- 1 - Introduction
- 2 - Etude théorique - Théorie de l'équilibre - Influence des divers paramètres
- 3 - Technique expérimentale - Résultats expérimentaux
- 4 - Conclusion

CHAPITRE 4 - ETUDE DE L'ECHANGE D'IONS EN LIT FIXE - GENERALITES

- 1 - Introduction
- 2 - Résultats issus de la théorie de l'équilibre
- 3 - Critères de formation des fronts stationnaires

CHAPITRE 5 - REVUE DES MODELES DES COLONNES D'ECHANGE D'IONS

- 1 - Introduction générale
 - I - Modèles type cinétique chimique
 - II - Modèles type cinétique physique
 - III - Modèles basés sur la théorie des plateaux
- 2 - Conclusion générale

CHAPITRE 6 - SORPTION DE HCl (ou NaOH) SUR UNE RESINE SOUS FORME RCl^- (ou ROH^-) DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE

- 1 - Introduction
- 2 - Résultats bibliographiques
- 3 - Le modèle mathématique utilisé
- 4 - Résultats expérimentaux - Obtention des paramètres
- 5 - Détermination de l'isotherme de sorption du HCl sur Duolite A102D sous forme RCl^-
- 6 - Conclusion

CHAPITRE 7 - ETUDE THEORIQUE DE L'ECHANGE D'IONS EN LIT FIXE

- 1 - Introduction
- 2.1 - Modèle étagé - Application au calcul des colonnes
- 2.2 - Modèle différentiel à trois paramètres
- 3 - Vérification expérimentale
- 4 - Conclusion

CHAPITRE 8 - ETUDE MATHÉMATIQUE D'UN RÉACTEUR EN LIT FIXE AVEC DISPERSION AXIALE ET RÉACTION IRREVERSIBLE DU 1^{er} ORDRE - SOLUTION DU RÉGIME TRANSITOIRE

- 1 - Introduction et justification de cette étude
- 2 - Mise en équation - Réponse à un échelon
- 3 - Réponse impulsionnelle
- 4 - Obtention des paramètres
- 5 - Influence des conditions aux limites sur la concentration de l'état stationnaire
- 6 - Application au calcul des réacteurs
- 7 - Conclusion

CHAPITRE 9 - ÉTAPE ANIONIQUE DE LA DÉMINÉRALISATION DE L'EAU

- 1 - Introduction
- 2 - Échange Cl^-/OH^- - Fronts de saturation et de régénération - Influence de la fuite de la colonne cationique - Régime cyclique - Capacité utile
- 3 - Échange $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$ - Influence de la concentration du H_2SO_4 - Influence du rapport $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ dans l'alimentation - Existence d'inversions - Régime cyclique
- 4 - Conclusion

CHAPITRE 10 - CONCLUSION GÉNÉRALE

NOTA - En tête de chaque chapitre on présente le plan détaillé correspondant.

A la fin de chaque chapitre on présente dans l'ordre les annexes, la nomenclature et la bibliographie. Les figures sont reliées séparément dans l'ordre des chapitres.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

C'est à THOMSON et WAY (1848) que l'on doit la reconnaissance du phénomène de l'échange d'ions et l'énoncé de quelques principes de base régissant ce processus. Depuis, beaucoup de travaux dans le domaine des échangeurs minéraux (silicates) ont été publiés, mais ce n'est qu'au début du XIX siècle que l'échange d'ions est utilisée industriellement dans l'adoucissement de l'eau. La découverte par ADAMS, HOLMES (1935) et D'ALELIO (1947) que certaines résines synthétiques avaient la propriété de permuter des ions ouvre un vaste terrain de recherche dans la synthèse de nouveaux échangeurs et les applications les plus divers ne se font pas attendre. La littérature dans ce domaine croît exponentiellement partagé entre les chimistes et les ingénieurs.

Avec les travaux de VERMEULEN et col. (années 50) l'échange d'ions est considéré comme une "opération unitaire" du "génie chimique" dans le sens exprimé par A.D. LITTLE, au même titre que l'adsorption, la filtration en lit épais, la chromatographie, l'ensemble constituant ce que l'on peut appeler les "OPERATIONS DE PERCOLATION". Après les années 60, l'étude des "phénomènes de transfert" donne une vision d'ensemble plus élégante des différentes opérations unitaires et on assiste au développement de la théorie des réacteurs et de la dynamique des systèmes avec des répercussions sur le traitement des opérations dites "unitaires", mais pas spécialement sur l'échange d'ions.

L'application principale de l'échange d'ions étant l'adoucissement et la déminéralisation de l'eau et la mise en oeuvre de cette opération étant généralement faite en lit fixe, on a vu se développer récemment un ensemble de travaux fondamentaux concernant le fonctionnement d'une colonne dont l'alimentation contient plusieurs constituants (TONDEUR, KLEIN, HELFFERICH, RHEE, AMUNDSON).

A partir d'un problème spécifique, en l'occurrence l'étape anionique de la déminéralisation de l'eau, qui met en jeu un échange d'ions accompagné de neutralisation (et où de ce fait, on peut considérer l'équilibre d'échange comme irréversible) on s'est aperçu que :

1 - il existait une théorie élaborée par HELFFERICH pour l'échange d'ions accompagné de neutralisation en réacteur fermé, mais pas de vérification expérimentale ;

2 - l'utilisation d'un "MODELE ETAGE" dont la "cellule élémentaire" est le réacteur agité était peu courant en échange d'ions ; en particulier l'effet de la non-linéarité de l'isotherme sur la réponse d'un tel réacteur n'avait pas été étudié ;

3 - les revues des modèles existantes étaient basées sur des critères peu commodes, assez anciennes et leurs auteurs n'avaient pas pris en considération les concepts nouveaux du génie chimique introduits dans la dernière décade ;

4 - la description des fronts de perçage obtenus dans une colonne, dans le cas particulier de l'équilibre irréversible, était faite par des modèles contenant au maximum deux paramètres.

Ces constatations ont en réalité guidé le travail présenté dans ce mémoire ; il essaie de remplir les lacunes énoncées ci-dessus et cela a été fait par l'utilisation de trois méthodes d'étude (théorique et expérimentale)

de l'échange d'ions, correspondant à autant de moyens possibles de mise en oeuvre d'un échangeur, à savoir :

- 1 - le réacteur agité fermé
- 2 - le réacteur agité ouvert
- 3 - le lit fixe

L'étude expérimentale de l'échange d'anions (Cl^-/OH^- ou $\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$) accompagné de neutralisation en réacteur agité fermé (chapitre 2) a deux objectifs :

- a) vérifier la théorie élaborée par HELFFERICH
- b) donner une idée (bien qu'indirecte) des mécanismes en jeu dans une opération en lit fixe

L'étude théorique originale sur le réacteur agité ouvert (chapitre 3) vue comme la base de la simulation d'une colonne par un "modèle étagé" entend montrer l'influence de différents paramètres (en particulier la non-linéarité de l'isotherme) sur la réponse de ce type de réacteur à un signal de concentration à l'entrée.

Les études concernant l'échange d'ions en lit fixe comprennent :

- a) une revue des modèles des colonnes échangeuses d'ions sur la base d'une classification originale (chapitre 5) et qui ne fait que traduire les facteurs régissant leur comportement (chapitre 4) ;
- b) une étude théorique par deux modèles distincts (chapitre 7)

b1) un "modèle étagé" qui nous conduit, moyennant l'introduction d'un concept assez ancien: la ZONE D'ECHANGE, à une procédure itérative de calcul de l'état d'une colonne et qui, dans le cas particulier d'une isotherme linéaire nous permet d'obtenir une solution analytique de la concentration dans l'effluent d'une colonne en régime cyclique.

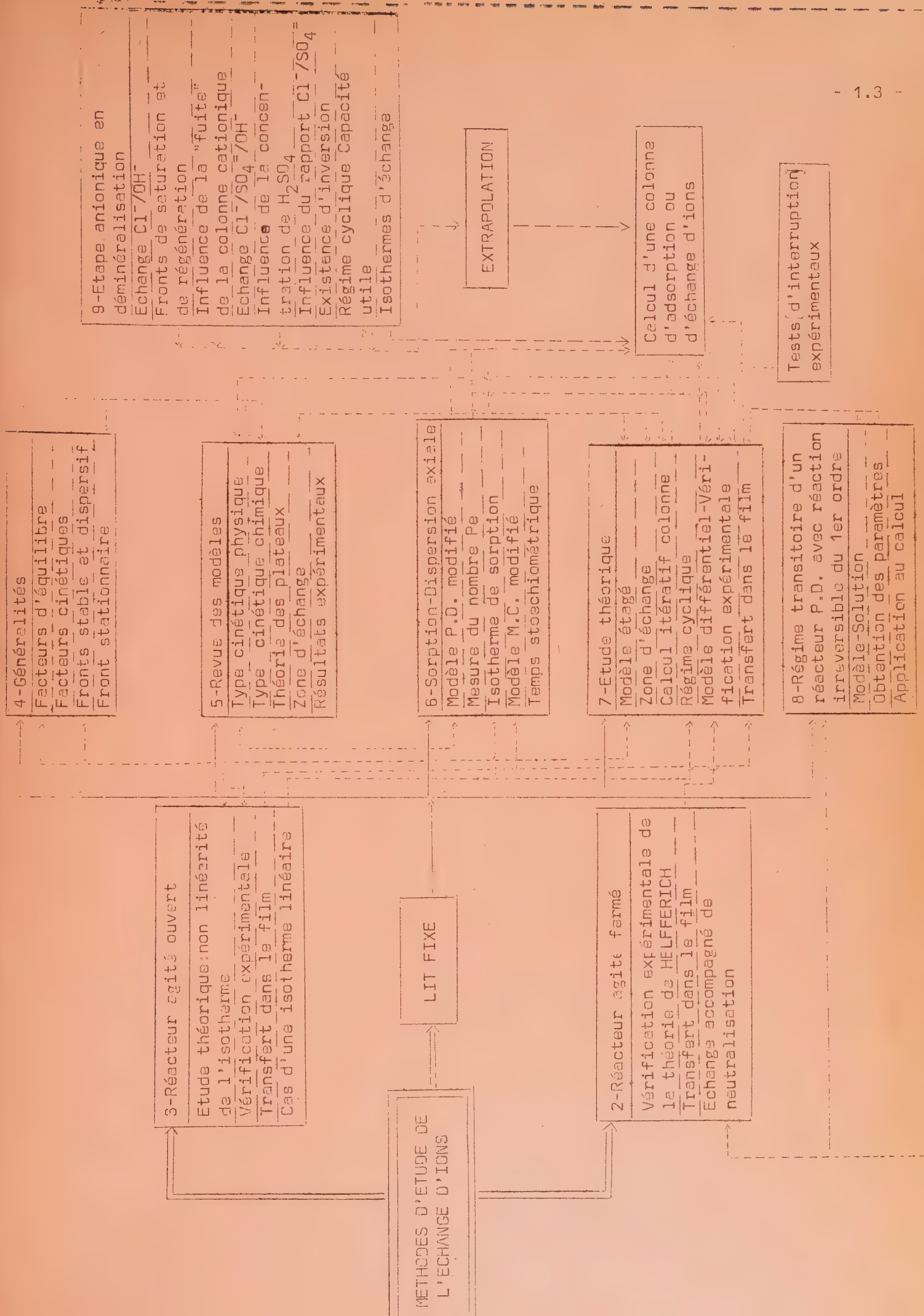
b2) un "modèle différentiel" faisant intervenir trois mécanismes (dispersion axiale, diffusion externe, diffusion interne) dont le choix est basé sur des faits expérimentaux (tests d'interruption) et des prévisions théoriques. Ce modèle considère que les mécanismes qui contrôlent la première partie d'un front de perçage sont la dispersion axiale et la diffusion externe et dans la dernière partie la dispersion axiale et la diffusion interne.

Dans le but de tester expérimentalement ce "modèle différentiel" on a été amenés à déterminer le nombre de Peclet du lit (chapitre 6). Devant la difficulté de trouver un traceur non adsorbable sur une résine échangeuse d'ions on a effectué des expériences de sorption de HCl (ou NaOH) sur une résine RCI^- (ou ROH^-). L'équilibre à l'interface liquide-solide étant linéaire on a ramené le modèle mathématique du lit fixe avec dispersion axiale et équilibre linéaire à la forme bien connue du modèle piston diffusionnel, moyennant l'introduction d'une variable de temps - le temps stoechiométrique - que l'on utilisera tout au long de ce travail ; on a appelé ce modèle : PISTON DIFFUSIONNEL MODIFIÉ.

Le fait que dans le cas de l'échange d'ions accompagné de neutralisation la concentration à l'interface reste nulle pendant une partie de l'échange, nous a mis devant le problème d'un réacteur tubulaire, avec dispersion axiale et réaction irréversible du 1er ordre dont on a trouvé la solution du régime transitoire (chapitre 8).

Enfin, dans le chapitre 9, on présente les résultats expérimentaux qui traduisent l'influence de divers facteurs qui interviennent dans le calcul de la colonne anionique d'une chaîne de déminéralisation.

Les liaisons entre les différentes phases de ce travail sont finalement rassemblées sur l'organigramme présenté ci-joint.



CHAPITRE 2

ETUDE CINETIQUE DU PROCESSUS D'ECHANGE D'IONS ACCOMPAGNE

DE NEUTRALISATION EN REACTEUR FERME AGITE

ETUDE CINETIQUE DU PROCESSUS D'ECHANGE D'IONS ACCOMPAGNE

DE NEUTRALISATION EN REACTEUR FERME AGITE

1 - INTRODUCTION

2 - ECHANGE D'IONS ACCOMPAGNE DE NEUTRALISATION

2-1 - Théorie des processus intervenant lors d'un échange accompagné de neutralisation

a - Diffusion dans la particule

b - Diffusion dans le film - Cas particuliers

3 - PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

3-a - Présentation de nos résultats expérimentaux

3-b - Comparaison avec les résultats de la littérature

4 - CONCLUSION

ANNEXE 1 - Expression du coefficient de diffusion d'un électrolyte

ANNEXE 2 - Calcul des coefficients de diffusion de HCl et H₂SO₄ dans l'eau à dilution infinie

FIGURES

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

1 - INTRODUCTION

L'étude d'une cinétique de transfert en réacteur fermé est intéressante car elle permet :

- de tester facilement divers types de résines (information sur les vitesses d'échange)
- de connaître le mécanisme qui contrôle le processus d'échange
- d'un point de vue pratique, la mise en oeuvre en réacteur fermé peut être plus économique [D1]
- la mise en oeuvre de cette technique est extrêmement simple et rapide

Les bases d'interprétation de l'échange d'ions "ordinaire", c'est à dire qui n'est pas accompagné par d'autres réactions, existent depuis les travaux de BOYD [B1] ; il en ressort que la cinétique d'échange d'ions "ordinaire" est contrôlé par des phénomènes purement diffusionnels (diffusion dans la particule et diffusion dans un "film" entourant les particules).

SCHLOGL et HELFFERICH [S1] étudient le cas où le mécanisme contrôlant la vitesse d'échange est la diffusion des ions échangeables dans le film et montrent l'influence des forces électriques. Les équations du flux d'un ion s'écrivent :

$$\phi_A = - D_A \frac{\partial C_A}{\partial \ell} \quad \text{en l'absence de gradient de potentiel} \quad (1)$$

et

$$\phi_A = - D_A \left[\frac{\partial C_A}{\partial \ell} + C_A \frac{F}{RT} \frac{\partial V}{\partial \ell} \right] \quad \text{si l'on considère l'effet du champ électrique} \quad (2)$$

Ces auteurs considèrent la réaction d'échange $RB + A \rightleftharpoons RA + B$ à isotherme linéaire ; pour le cas d'un volume de solution infini les solutions sont respectivement :

$$\ln [1-y] + \left(1 - \frac{D_B}{D_A}\right) y = - \frac{D_B C_T a}{Q \delta} t \quad (1')$$

avec

$$y = \frac{C_{Ai}}{C_{Ai} + C_{Bi}}$$

et

$$\ln \frac{y'-1}{\left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{1/2} - 1} + \frac{1}{2} \left(y'^2 - \frac{D_B}{D_A} \right) + \left[y' - \left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{1/2} \right] = \frac{D_B C_T a}{Q \delta} t \quad (2')$$

avec

$$y' = \frac{D_A C_A + D_B C_B}{D_A C_T}$$

PLESSET et HELFFERICH [P1] ont résolu le problème d'échange d'ions dans le cas où le seul mécanisme est la diffusion interne. Les équations du problème sont les équations de Nernst-Planck (2) pour les ions A et B, couplées à :

$$z_A \bar{q}_A + z_B \bar{q}_B = C_T = \text{const} \quad \text{condition d'électro neutralité}$$

$$z_A \phi_A + z_B \phi_B = 0 \quad \text{absence de courant électrique}$$

$$\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = - \text{div } \phi_A \quad \text{équation de continuité}$$

$$\bar{q}_A(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R \frac{z_A q_A(r,t)}{C} r^2 dr \quad \text{moyenne sur la sphère}$$

où $\bar{q}_A$ est la concentration de A dans la résine.

La solution est présentée en termes d'un coefficient d'interdiffusion D_{AB} , variable avec la composition de la résine, comme le montre à titre d'exemple la figure 1

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B [z_A^2 q_A + z_B^2 q_B]}{D_A z_A^2 q_A + D_B z_B^2 q_B} \quad (3)$$

Il est remarquable que si

$$q_A \ll q_B \quad D_{AB} \rightarrow D_A$$

$$q_B \ll q_A \quad D_{AB} \rightarrow D_B$$

La solution pour le cas particulier $D_A = D_B$ et volume de solution infini est bien connue [C1]

$$F(\tau) = \frac{q_A}{Q} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp [-n^2 \pi^2 \tau] \quad (4)$$

avec

$$\tau = \frac{D_A t}{R^2}$$

Dans le cas général $D_A \neq D_B$ les auteurs proposent une solution de la forme

$$F(\tau) = 1 - \exp \{ \pi^2 [A\tau + B\tau^2 + C\tau^3] \}^{1/2} \quad (5)$$

où A, B, C sont fonction de $\alpha = D_A/D_B$ et prennent des formes différentes suivant les valences des ions échangeables [P2].

Parmi les travaux expérimentaux on relève ceux de HERING et BLISS [H1] DRANOFF [D2] et HELFFERICH [H2] qui concernent les échanges de cation.

2 - L'ECHANGE D'IONS ACCOMPAGNE DE NEUTRALISATION

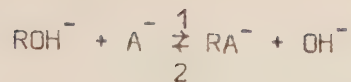
Au contraire de l'échange d'ions "ordinaire" ce n'est qu'en 1965 que les bases théoriques sont lancées. Elles sont dues à HELFFERICH [H3, H4] qui analyse l'échange d'ions accompagné de divers types de réactions.

En particulier pour l'échange d'ions accompagné de neutralisation, il a développé la théorie pour les deux cas où la diffusion externe ou la diffusion interne sont les mécanismes qui contrôlent le processus ; cette théorie est résumée ci-dessous.

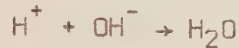
Par contre, très peu de travaux expérimentaux ont contribué à la vérification de cette théorie. On peut noter pour l'échange de cations les publications de BLICKENSTAFF et coll. [B2, B3] et tout récemment ceux de GRAHAM et DRANOFF [G1] et ZNAMENSKII [Z1].

2-1 - THEORIE DES PROCESSUS INTERVENANT LORS D'UN ECHANGE ACCOMPAGNE DE NEUTRALISATION

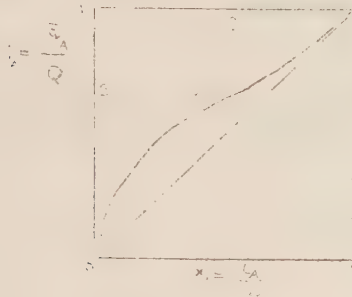
L'étude de la déminéralisation de l'eau, en particulier de l'étape anionique, dans une chaîne à lits séparés fait intervenir des réactions du type



Les ions OH^- sont consommés par les ions H^+ des acides, dans la réaction de neutralisation :



ce qui déplace l'équilibre d'échange OH^-/A^- vers la droite.



L'isotherme d'échange normal OH^-/A^- est représenté par la courbe (1) sur le schéma ci-contre.

Le déplacement complet de cet équilibre réversible, conduit à ce qu'on pourrait appeler une "isotherme irréversible", courbe (2).

Considérons maintenant les deux cas extrêmes.

a) Diffusion dans la particule

La réaction de neutralisation ne doit pas interférer avec l'interdiffusion des ions échangeables dans le grain. Il en résulte que la condition à la surface de la particule est :

$$t \geq 0 \quad r = R \quad C_{OH^-}(R,t) = 0$$

et les solutions (4) et (5) restent valables.

b) Diffusion dans le film

Considérons la résine sous forme OH^- et la solution contenant des ions H^+ et Cl^- . On a alors :



L'équation d'électroneutralité dans le film s'écrit :

$$C_{OH^-} + C_{Cl^-} = C_{H^+} \quad (6)$$

d'où

$$C_{OH^-} \leq C_{H^+} \quad (7)$$

L'équilibre de dissociation de l'eau implique que :

$$C(H^+) \times C(OH^-) = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ mole}^2/\text{litre}^2$$

De (6) et (7) il en résulte que :

$$C_{OH^-} \leq 10^{-7} \text{ M}$$

Pour les solutions où $C(H^+)$ est bien supérieur à 10^{-7} M , les ions OH^- sont consommés à la surface de la particule. En conséquence on n'aura pas comme dans l'échange d'ions "ordinaire" la diffusion en sens contraire des ions Cl^- et OH^- dans le film, mais la diffusion des ions H^+ et Cl^- dans un film d'eau.

On aura donc :

$$\phi_{H^+} = \phi_{Cl^-} = -D \text{ grad } C_{Cl^-} \quad (8)$$

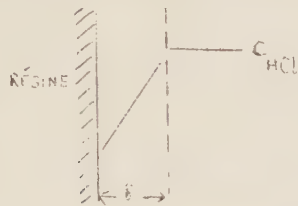
avec
$$D = \frac{2D_{Cl^-} - D_{H^+}}{D_{Cl^-} + D_{H^+}} = \text{const} \quad (9)$$

d'après les calculs présentés dans l'annexe (1).

Les concentrations C_{Cl^-} et C_{H^+} à la surface de la particule resteront petites comparées à la concentration au sein de la solution et l'hypothèse d'un profil linéaire de concentration dans le film permet d'écrire :

$$-\phi_{Cl^-} = D \frac{C_{Cl^-}(t)}{\delta} \quad (10)$$

où C représente la concentration à $l=\delta$, soit la concentration à chaque instant au sein de la phase liquide.



Considérons les différents cas possibles.

$$b1 - C_i V_s \gg C_R V_R \quad \text{ou} \quad C_i V_s \gg q$$

C'est le cas où le volume de solution est considéré comme "infini" ; donc la concentration C_i restera constante et le bilan de matière s'écrit :

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = -\phi \frac{6V_R}{dp} = + \frac{6V_R}{dp} \frac{D}{\delta} C_{Cl^-} \quad \text{avec } C(l=\delta) = C_i$$

et si à $t=0$ $\bar{q}=q_0$

$$\boxed{\frac{q}{V_R} = \frac{\bar{q} - q_0}{V_R} = + \frac{6}{dp} \frac{D}{\delta} C_i t} \quad (11)$$

$$b2 - C_i V_s > C_R V_R$$

Ce cas correspond à la présence d'un excès de milliéquivalents dans la solution, mais sans que l'on puisse considérer cet excès comme infini.

Le bilan de matière est alors :

$$V_s \frac{dc}{dt} = \frac{6V_R}{dp} \phi = - \frac{6V_R}{dp} \frac{D}{\delta} C$$

et l'intégration, compte tenu de la condition limite

$$t = 0 \quad C = C_i$$

donne :

$$C(t) = C_i \exp - \frac{6D V_R}{V_s dp \delta} t \quad (12)$$

d'où

$$K_t = \frac{D}{\delta} = \frac{V_s}{6V_R} \frac{dp}{t} \ln \frac{C_i}{C} \quad (12')$$

D'autre part :

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{6V_R}{dp} \frac{D}{\delta} C$$

devient :

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{6V_R}{dp} \frac{D}{\delta} C_i \exp - \frac{6D V_R}{V_s dp \delta} t$$

et si à $t = 0$ $\bar{q} = q_0$

on a $q = \bar{q} - q_0 = V_S C_i \left[1 - \exp - \frac{6DV_R}{V_S dp \delta} t \right]$

soit :

$$\ln \left[1 - \frac{q}{C_i V_S} \right] = - \frac{6 V_R D}{V_S dp \delta} t \quad 0 \leq t < t_c \quad (13)$$

$$\frac{q}{\bar{q} - q_0} = 1 \quad t \geq t_c$$

t_c est le temps au bout duquel la résine est saturée ; à ce moment la concentration de la solution est constante et égale à C_f .

$$b\beta - C_i V_S < C_R V_R$$

Dans ce cas il y a un excès de miliéquivalents dans la résine ; après un temps t_c la solution est épuisée d'ions échangeables.

On peut mettre la solution sous la même forme que (12) mais quand $t=t_c$ la solution a une concentration nulle.

Il est bien connu que le régime de diffusion interne contrôle si on travaille à fortes concentrations, fort diamètre de particule et forte agitation ; au contraire, à faible concentration, petit diamètre de grain et agitation faible la diffusion externe doit être prédominante.

3 - PRESENTATION ET DISCUSSION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

3a) - PRESENTATION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble des expériences en réacteur fermé a été effectué sur une résine anionique forte DUOLITE A 102 D et les solutions utilisées sont l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique (PRODUITS MERCK).

A la solution contenue dans un bécher et agitée, on ajoute au temps $t=0$ un volume V_R de résine ; on a suivi la concentration de la solution C_{H+} par pH métrie à l'aide d'un appareil "TACUSSEL" et déduit C_{Cl-} du fait que $C_{H+}=C_{Cl-}$.

L'agitation a été réalisée par un agitateur magnétique "PROLABO" ; la vitesse d'agitation étant de 500 tours/mn dans tous les cas. Les barreaux aimantés enrobés de polyéthylène ont les dimensions 45x8 mm et 25x4 mm suivant les cas.

Sur la figure 2A on présente les courbes expérimentales obtenues en termes de $pH=f$ (temps) pour le cas où $C_R V_R > C_i V_S$. D'après la théorie exposée ci-dessus on calcule la quantité dans la résine en fonction du temps (figure 2B) et finalement la représentation en papier log-linéaire de $1-(q/C_i V_S)=g$ (temps) doit être une droite si le modèle est vérifié (figure 2C). Ceci est vrai pour les premiers 80 % de l'échange, c'est à dire, pendant l'entrée dans la résine de 80 % des ions en solution. A titre d'exemple, prenons la courbe 3 de la figure 2C : jusqu'à $t=5$ mn $\ln 1-(q/CV)=g(t)$ est une droite et sur la figure 2B, à $t=5$ mn correspond $q=0.45$ meq ; étant donné que la capacité totale disponible est de 0.542 meq, on a $0.45/0.542 \times 100 = 83 \%$

Les expériences 4, 5 et 6, représentant un groupe où $C_R V_R < V_S C_i$ sont graphiquées sur les figures 3A et 3B. Les expériences 4 et 5 réalisées avec un

même V_R mais avec des volumes de solution différents $V_S(4)=2V_S(5)$ donnent des valeurs du coefficient de transfert de matière dans le film $K_f=D/\delta$ très différents. Le coefficient de transfert K_f est calculé à partir de la pente de $\ln[1-(q/C_i V_S)]=g(t)$ ou de l'équation (12) :

$$K_f = \frac{V_S}{V_R} \frac{dp}{6t} \ln \frac{C_i}{C}$$

Ceci s'explique facilement puisque l'augmentation du volume de solution correspond à une diminution de la vitesse de dissipation d'énergie par unité de masse t

$$\bar{\epsilon} = m \cdot \frac{N^3 D^5}{T^2 H} \quad (14)$$

où N - tours/sec

D - diamètre de l'agitateur (cm)

T - diamètre du bécber (cm)

H - hauteur de liquide (cm)

$\bar{\epsilon}$ - vitesse de dissipation d'énergie par unité de masse $\text{cm}^2:\text{sec}^3$

m - constante indépendante de D/T

donc à un coefficient de transfert de matière K_f plus faible [L1].

Les mêmes conclusions sont confirmées par les expériences 7, 8 et 9 représentées sur les figures 4A et 4B.

Le groupe d'expériences 10, 11, 12 et 13 (figure 5) a été effectué avec un barreau aimanté de 25x4 mm ce qui explique les valeurs plus faibles du coefficient de transfert de matière puisque D/T est inférieur à celui des expériences 7, 8 et 9. D'une façon générale on peut écrire que le coefficient de transfert de matière dans un réacteur fermé agité est une fonction de $\bar{\epsilon}$ et D/R .

$$K_f = F \left(\bar{\epsilon}, \frac{D}{T} \right) \quad (15)$$

L'augmentation de D/T engendre une suspension du solide plus complète et homogène et il est évident que la vitesse de transfert de matière est liée à la distribution du solide dans le réacteur.

D'autre part, on constate que à $V_S=\text{constante}$, les valeurs de K_f pour les expériences avec H_2SO_4 sont inférieures aux valeurs obtenues avec HCl (fig. 5); ceci tient au fait que le coefficient de diffusion du H_2SO_4 dans l'eau est inférieur à celui du HCl dans les mêmes conditions de température comme on le montre dans l'annexe 2.

Le dernier groupe d'expériences 14 et 15 a été réalisé avec des concentrations plus fortes, différentes conditions d'agitation et particules de diamètre inférieur aux autres expériences. L'écart entre les valeurs du coefficient de transfert de matière, prévisible par les conditions d'agitation différentes, est confirmé par les calculs présentés ci-dessous.

3b) - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA LITTERATURE

Essayons de comparer nos résultats à ceux de la littérature. Considérons d'abord le groupe d'expériences 7, 8, 9 réalisées avec un diamètre de particules $590 < dp < 710 \mu$, soit $dp=0.065 \text{ cm}$. Calculons le nombre de Sherwood par l'équation de RANZ et MARSHALL [L1] :

où

$$Sh_p = 2 + 0.60 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}$$

$$Sh_p = \frac{K_f dp}{D}$$

$$Re_p = \frac{dp U}{\nu}$$

U étant la vitesse relative
entre liquide et solide

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Le problème est l'évaluation de U. Admettons avec CALDERBANK [C2] que si le solide est complètement suspendu dans le liquide la vitesse relative fluide-solide est donnée par la loi de Stokes :

$$U = \frac{g dp^2 \Delta \rho}{18 \mu_L}$$

μ_L viscosité du liquide g/cm.sec.
 dp diamètre de la particule cm
 $\Delta \rho = \rho_s - \rho_L$ g/cm³
 $g = 981.5$ cm/sec²

on trouve :

$$U = 2.07 \text{ cm/sec}$$

étant donné que ρ_s de la résine est 1.09 g/cm³

Il vient alors :

$$Sh_p = 17.2$$

en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les différents auteurs sont d'accord sur la signification de l'exposant du nombre de Schmidt. Ainsi :

0 - correspond à la diffusion dans un film stagnant d'où $Sh_p = 2$ et
 $K_f = 2D/dp = 1.03 \times 10^{-3}$ cm/sec

1/2 - correspond au développement de la couche limite

1/3 - correspond au transfert en état non stationnaire

LEVINS [L2] présente une corrélation dérivée de l'analyse d'environ 400 résultats en réacteur agité :

$$Sh_p = 2 + 0.47 \left[\frac{dp^{4/3} \epsilon^{1/3}}{\nu} \left(\frac{D}{T} \right)^{0.28} \right]^{0.62} Sc^{0.36}$$

sous la forme d'un graphique

$$Sh_p - 2 / Sc^{0.36} = f \left[\frac{dp^{4/3} \epsilon^{1/3}}{\nu} \left(\frac{D}{T} \right)^{0.28} \right]$$

On montre ci-dessous que nos résultats sont en accord avec la corrélation proposée par LEVINS.

Cependant, comme on ne connaît pas $\bar{\epsilon}$ on suivra la démarche suivante. Avec une de nos valeurs expérimentales Sh_p (expérience n°9) on calcule l'ordonnée du graphique :

$$\frac{Sh-2}{Sc^{0.36}}$$

et on déduira $\bar{\epsilon}$ de l'abscisse correspondante.

Comme on sait par ailleurs, les conditions d'agitation D, T, N, H on obtient la constante $\underline{m}$. Avec cette valeur, on effectuera le chemin inverse pour les expériences 4 et 6 (D/T différent) et on calculera l'écart entre les valeurs prévues par la corrélation et nos valeurs expérimentales.

Considérons l'expérience n° 9 ou $Sh_p = 17.7$. Alors l'ordonnée est :

$$\frac{Sh-2}{Sc^{0.36}} = \frac{15.7}{8.05} = 1.95$$

et l'abscisse correspondante

$$\frac{dp^{4/3} \epsilon^{1/3}}{\nu} \left(\frac{D}{T}\right)^{0.28} = 10$$

Pour cette expérience

$$D = 4.5 \text{ cm} \quad D/T = 0.428$$

$$T = 10.5 \text{ cm}$$

d'où

$$\epsilon = \frac{10^{-3}}{(D/T)^{0.84}} \frac{1}{dp^4} = 115 \text{ cm}^2/\text{sec}^3$$

Compte tenu de (14) et comme $V=600 \text{ ml}$, soit $H=6.90 \text{ cm}$, on a :

$$m = 0.083$$

Avec cette valeur de $\underline{m}$, recalculons $\underline{\epsilon}$ pour l'expérience n° 6 et 4 à titre d'exemple. L'application de l'équation (14) donne :

$$\epsilon = 0.083 = \frac{(500/60)}{11} \frac{4.5}{12.72} = 49.5 \text{ cm}^2/\text{sec}^3$$

puisque

$$D = 4.5 \text{ cm} \quad T = 12.7 \text{ cm} \quad H = 11 \text{ cm} \quad N = 500/60 \text{ T/sec}$$

L'abscisse

$$\frac{dp^{4/3} \epsilon^{1/3}}{\nu} \left(\frac{D}{T}\right)^{0.28} = 7.05 \quad \text{d'où} \quad \frac{Sh-2}{Sc^{0.36}} = 1.6 \quad \text{et} \quad Sh_p = 14.9$$

On trouve donc pour l'expérience n° 6 un écart de 2 % et pour l'expérience n° 4, 8 % d'écart.

Si on développe les mêmes calculs pour les autres expériences, on trouve les écarts reproduits sur la table 1 ; on constate en moyenne des déviations de l'ordre de 7,2 %. On doit noter toutefois que l'écart type des résultats de la corrélation de LEVINS est de 8,5 %.

N° expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15
Sh exp	23,3	19.7	18.1	13.7	21.9	15.2	16.0	15.8	20	22	16.5	17.6	13	6.72
Sh cal [L1]	18.9	18.9	18.9	14.9	18.4	14.9	16.5	16.6	21.6	21.6	16.1	16.1	14	6.67
Ecart Sh _{exp} -Sh _{cal}														
Sh _{cal} x 100	23 %	4.2%	4.2%	8 %	19 %	2 %	3 %	4.8%	7.4%	1.9%	2.4%	9.3%	7.1%	0.8%

4 - CONCLUSION

L'ensemble de nos résultats expérimentaux constitue, avec ceux de Graham et Dranoff, la seule vérification expérimentale de la théorie développée par Helfferich pour l'échange d'ions accompagné de neutralisation. D'autre part, les valeurs expérimentales du coefficient de transfert de matière ainsi que les variations trouvées sont en bon accord avec les résultats récents de la littérature [L2]. Il nous semble que cette réaction est très intéressante comme réaction "test" pour les études de transfert de matière dans les réacteurs agités et l'extrapolation des résultats au calcul des mélangeurs. En réalité on peut trouver toute une série d'acides présentant des coefficients de diffusion très différents avec des viscosités assez proches, ce qui permettrait d'analyser l'influence de D sur les valeurs de K_f .

Enfin, on peut s'attendre à ce que dans les expériences sur colonne à faible concentration, le transfert de matière dans le film soit le mécanisme qui contrôle le processus.

ANNEXE 1

EXPRESSION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION D'UN ELECTROLYTE

Considérons un électrolyte $A_{v_A}C_{v_C}$ qui se dissocie suivant :



z_A et z_C étant les charges de l'anion et du cation respectivement.

Le potentiel chimique de l'électrolyte s'écrira :

$$\mu = v_A \mu_{A^-} + v_C \mu_{C^+}$$

Les forces exercées sur les ions dues au gradient de potentiel chimique sont :

$$-\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_{A^-}}{\partial x} \quad \text{et} \quad -\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_{C^+}}{\partial x}$$

Les mobilités différentes des deux ions auront d'autre part pour effet de créer un champ électrique d'intensité E qui exerce une force supplémentaire sur chaque ion, d'où les forces totales

$$F_1 = -\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_{A^-}}{\partial x} + z_{A^-} eE$$

$$F_2 = -\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_{C^+}}{\partial x} + z_{C^+} eE$$

Les forces F_1 et F_2 communiquent aux ions de mobilités u_A et u_C une vitesse

$$v = u_A \left(-\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_{A^-}}{\partial x} + z_{A^-} eE \right) = u_C \left(-\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_{C^+}}{\partial x} + z_{C^+} eE \right)$$

et la condition d'électroneutralité

$$v_A z_A + v_C z_C = 0$$

conduit à

$$v = -\frac{1}{N} \frac{u_A u_C}{v_A u_C + v_C u_A} \left(v_A \frac{\partial \mu_{A^-}}{\partial x} + v_C \frac{\partial \mu_{C^+}}{\partial x} \right) = -\frac{1}{N} \frac{u_A u_C}{v_A u_C + v_C u_A} \frac{\partial \mu}{\partial x}$$

Le flux s'écrit :

$$\phi = cv = -\frac{u_A u_C}{v_A u_C + v_C u_A} \frac{C}{N} \frac{\partial \mu}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x}$$

Mais

$$\phi = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

et il en résulte la définition de D

$$D = \frac{u_A u_C}{v_A u_C + v_C u_A} \frac{1}{N} \frac{\partial \mu}{\partial \ln C}$$

D'autre part l'équation de Nernst-Einstein

$$D_i = u_i K T = \frac{RT}{F^2 |z_i|} \lambda_i$$

(l'indice i désigne un ion) et la relation

$$u_i = - \frac{N \lambda_i}{|z_i| F^2}$$

permettent d'écrire $D_i = \frac{RT}{N} u_i$. Compte tenu de

$$\frac{\partial \mu}{\partial \ln C} = RT (v_A + v_C) \left[1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right]$$

$$D = \frac{D_A D_C}{v_A D_C + v_C D_A} (v_A + v_C) \left[1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right]$$

Pour les solutions infiniment diluées

$$\frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \rightarrow 0$$

et

$$D^{\circ} = \frac{(v_A + v_C) D_A D_C}{v_A D_C + v_C D_A} = \frac{RT}{F^2} \frac{|z_A| + |z_C|}{|z_A z_C|} \frac{\lambda_A^{\circ} \lambda_C^{\circ}}{\lambda_A^{\circ} + \lambda_C^{\circ}}$$

$$D = D^{\circ} \left[1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right] \quad \text{RELATION DE NERNST-HARTLEY}$$

Ainsi on calculera D°_{HCl} et $D^{\circ}_{H_2SO_4}$ par les formules

$$D^{\circ}_{HCl} = \frac{2D_{H^+} D_{Cl^-}}{D_{H^+} + D_{Cl^-}} = \frac{2RT}{F^2} \frac{\lambda_{H^+}^{\circ} \lambda_{Cl^-}^{\circ}}{\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ}} \quad A.1$$

$$D^{\circ}_{H_2SO_4} = \frac{3D_{SO_4^{2-}} D_{H^+}}{2D_{SO_4^{2-}} + D_{H^+}} = \frac{RT}{F^2} \frac{3}{2} \frac{\lambda_{H^+}^{\circ} \lambda_{SO_4^{2-}}^{\circ}}{\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{SO_4^{2-}}^{\circ}} \quad A.2$$

On peut arriver au même résultat si on pose correctement les équations correspondantes à l'échange d'ions accompagné de neutralisation contrôlée par la diffusion externe :

$$J_{A^+} = - D_{H^+} \left[\frac{\partial C_{H^+}}{\partial \ell} + z_{H^+} \frac{C_{H^+} F}{RT} \frac{\partial V}{\partial \ell} \right] \quad A.3$$

$$J_{A^-} = - D_{A^-} \left[\frac{\partial C_{A^-}}{\partial \ell} - z_{A^-} \frac{C_{A^-} F}{RT} \frac{\partial V}{\partial \ell} \right] \quad A.4$$

$$J_{H^+} = J_{A^-} \quad A.5$$

$$C_{H^+} = C_{A^-} \quad A.6$$

De A.3

$$\frac{F}{RT} \frac{\partial V}{\partial \ell} = - \left[\frac{J_{H^+} + D_{H^+} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial \ell}}{D_{H^+} z_{H^+} C_{H^+}} \right]$$

et A.4 devient, compte tenu de A.5 et A.6 :

$$J_{A^-} = - \frac{(z_{H^+} + z_{A^-}) D_{H^+} D_{A^-}}{D_{H^+} z_{H^+} + D_{A^-} z_{A^-}} \frac{\partial C_{A^-}}{\partial \ell}$$

d'où un coefficient d'interdiffusion (ou diffusivité effective)

$$D = \frac{(z_{H^+} + z_{A^-}) D_{H^+} D_{A^-}}{D_{H^+} z_{H^+} + D_{A^-} z_{A^-}} = \frac{(v_{H^+} + v_{A^-}) D_{H^+} D_{A^-}}{v_{A^-} D_{H^+} + v_{H^+} D_{A^-}}$$

Ce problème du coefficient d'interdiffusion dans le film avait été étudié par KATAOKA [K1] pour l'échange "ordinaire" ; il a montré que si

$$\begin{array}{ll} C_A \rightarrow 0 & D \rightarrow D_A \\ C_B \rightarrow 0 & D \rightarrow D_B \end{array}$$

comme pour le coefficient d'interdiffusion dans la particule, mais il n'a pas dégagé les conclusions pour l'échange accompagné de neutralisation. Pour cela il faut bien poser les équations de "départ" du problème comme on l'a fait ci-dessus.

ANNEXE 2

CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DE HCl ET
H₂SO₄ DANS L'EAU A DILUTION INFINIE

On utilisera la relation de NERNST pour calculer les diffusivités des ions :

$$D^{\circ} = \frac{RT}{F^2 |z|} \lambda^{\circ}$$

où λ° est la conductivité équivalente limite.

A 25°C compte tenu des constantes

R = 8.316 joules/degré mole

F = 96500 coulomb/eq.gramme

T = 298°K

on a

$$\frac{RT}{F^2} = 2.661 \times 10^{-7} \frac{\text{ohm équivalent gramme}}{\text{sec}}$$

Les valeurs des conductivités équivalentes limites λ° sont d'après [R1] et [B4]

$$\lambda_{H^+}^{\circ} = 349.8 \text{ ohm}^{-1} \text{eq}^{-1} \text{cm}^2$$

$$\lambda_{Cl^-}^{\circ} = 76.35$$

d'où

$$D_{H^+}^{\circ} = 9.31 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$$

$$D_{Cl^-}^{\circ} = 2.03 \times 10^{-5}$$

et finalement, d'après les équations A.1 et A.2

$$D_{HCl}^{\circ} = 3.334 \times 10^{-5} \text{cm}^2 / \text{sec}^{-1}$$

A 18°C

$$\lambda_{H^+}^{\circ} = 315$$

$$\lambda_{Cl^-}^{\circ} = 65.5$$

et

$$D_{H^+}^{\circ} = 8.189 \times 10^{-5}$$

$$D_{Cl^-}^{\circ} = 1.703 \times 10^{-5}$$

d'où

$$D_{HCl}^{\circ} = 2.819 \times 10^{-5} \text{cm}^2 / \text{sec}$$

D'autre part $D_{H_2SO_4} (18^{\circ}C) = 1,505 \times 10^{-5} \text{cm}^2 / \text{sec}$ [B4] et l'utilisation de la formule de SHERWOOD et REID :

$$D_T^{\circ} = D_{25}^{\circ} \frac{T}{334 \mu_T}$$

μ_T viscosité de l'eau à la température T(°K), en centipoises

nous donne :

$$D_{H_2SO_4}^{\circ} (25^{\circ}C) = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

L'effet de la concentration peut être calculé par équation semi-empirique de GORDON :

$$D = D^{\circ} \frac{V}{x_1 V_1} \frac{\mu_1}{\mu} \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma}{\partial m} \right)$$

où

- m - concentration molaire
- V - volume de solution(cc)
- V₁ - volume molaire partiel(cc/mole)
- x₁ - moles solvant en V cc
- m - molalité(moles/1000 gr solvant)
- μ - viscosité de la solution
- μ₁ - viscosité du solvant
- γ - coefficient d'activité molaire moyen

On présente sur la figure 7 les variations de D avec la concentration pour le HCl, H₂SO₄ et NaCl.

NOMENCLATURE

a	aire spécifique de la particule (cm^2/cm^3)
c_i	concentration initiale de la solution (meq/cc)
c_f	concentration finale de la solution (meq/cc)
C_R	concentration "disponible" de la résine (meq/cc)
C_{Ai}	concentration de l'ion A à l'interface liquide-solide meq/cc
C_T	concentration totale de la solution (meq/cc)
d_p	diamètre moyen des particules (cm)
D	coefficient de diffusion dans le film (cm^2/sec) ; diamètre de l'agitateur (cm)
D_{AB}	coefficient d'interdiffusion dans la particule (cm^2/sec)
e	charge proton = 1.602×10^{-19} coulomb
E	champ électrique
F	constante de Faraday 96500 coulombs
H	hauteur du liquide dans le réacteur (cm)
K	constante de Boltzmann 1.38×10^{-16} erg degré $^{-1}$ mol $^{-1}$
K_f	coefficient de transfert de matière dans le film (cm/sec)
ℓ	distance à partir de l'interface liquide-solide au sein de la phase liquide
m	constante
N	nombre de rotations de l'agitateur (tours/mn) ; nombre d'Avogadro = 6.022×10^{23} mol $^{-1}$
q_0	milliéquivalents présents dans la résine à $t=0$
$\bar{q}$	milliéquivalents dans la résine à chaque instant
q	milliéquivalents entrés dans la résine au cours de l'expérience
Q	capacité totale de la résine (meq)
R	constante des gaz parfaits = 8.314 joules/degré mol $^{-1}$
$Re_p = dpU/v$	nombre de Reynolds
$Sc = v/D$	nombre de Schmidt
$Sh_p = K_f dp/D$	nombre de Sherwood
T	diamètre du bécher (cm) ; température absolue °K
u	mobilité (cm/sec dines)
U	vitesse relative fluide-solide (cm/sec)
v	vitesse cm/sec
V_R	volume de résine (cc)
V_s	volume de solution (cc)
V	potentiel électrique
y	fraction dans la résine

z valence

Lettres grecques

$\alpha = D_A/D_B$ rapport des coefficients de diffusion de A et B (adimensionnel)
 γ coefficient d'activité
 δ épaisseur du film (cm)
 $\bar{\epsilon}$ vitesse de dissipation de l'énergie par unité de masse cm^2/sec^3
 ϕ flux d'une espèce ($\text{meq}/\text{cm}^2\text{sec}$)
 Φ flux total (meq/sec)
 ν nombre d'ions d'une espèce en solution ; viscosité cinématique $= \mu/\rho$ (cm^2/sec)
 μ_i potentiel chimique $= (\partial G/\partial n_i)_{n_j, T, P}$; viscosité
 λ° conductivité équivalente limite $\text{ohm}^{-1}\text{equiv}^{-1}\text{cm}^2$

BIBLIOGRAPHIE

- B1 BOYD G., ADAMSON A., MYERS L.
 "The exchange of ions from aqueous solutions by organic zeolites"
 J. Am. Chem. Soc. 69, 2836 (1947)
- B2 BLICKENSTAFF R. et coll.
 The kinetics of ion exchange accompanied by irreversible reaction I
 The Journal of Physical Chemistry 71 (6) 1665 (1967)
- B3 BLICKENSTAFF R. et coll.
 II - Intraparticle diffusion controlled neutralization by a strong
 acid exchanger by strong bases
 The J. of. Phys. Chem. 71 (6) 1670 (1967)
- B4 BRETSZNAJDER S.
 Prediction of transport and other physical properties of fluids
 Pergamon Press (1971)
- C1 CRANK J.
 The Mathematics of diffusion - p. 86, Academic Press
- C2 CALDERBANK P.
 "Mass Transfer" Chap. 6 in "MIXING" Academic Press
- D1 DANES F.
 The batch process application to ion exchange unit operation
 Chem. Eng. Sci. 26 1277 (1971)
- D2 DRANOFF J.
 Film diffusion controlled Kinetics in binary ion exchange
 Ind. Eng. Chem. Fund. 3 (3) 195 (1964)
- G1 GRAHAM E. et DRANOFF J.
 Kinetics of anion exchange accompanied by fast ieerversible reac-
 tion - A.I.Ch.E. J. 18 (3) 608 (1972)
- H1 HERING B. et BLISS H.
 Diffusion in ion exchange resins
 A.I.Ch.E. J. 9 (4) 495 (1963)
- H2 HELFFERICH F.
 Experimental test of the theory of particle diffusion controlled
 ion exchange - J. Phys. Chem. 66, 39 (1962)
- H3 HELFFERICH F.
 Ion exchange accompanied by reactions
 The J. of Phys. Chem. 69 (4) 1178 (1965)
- H4 HELFFERICH F.
 Ion exchange Kinetics in "Ion exchange" - Vol. 1
 ed. J. Marinsky - M. Dekker - New-York

- K1 KATAOKA T. et coll.
Effective liquid phase diffusivity in ion exchange
J. of Chem. Eng. of Japan 1 (1) 38 (1968)
- L1 LEVINS D. et GLASTONBURY J.
Particle fluid mass transfer in a stirred vessel
The Trans. of Inst. Chem. Eng. London 50 (2) 132 (1972)
- L2 LEVINS D. et GLASTONBURY J.
Application of Kolmogoroff's theory to particle liquid mass transfer in agitated vessels - Chem. Eng. Sci. 27, 537 (1972)
- P1 PLESSET M. et HELFFERICH F.
Ion exchange Kinetics: a non linear diffusion problem
J. Chem. Phys. 29 (5) 1064 (1958)
- R1 ROBINSON R. et STOKES R.
Electrolyte solutions - Butterworths (1959)
- S1 SCHLOUGH R. et HELFFERICH F.
Comment on the significance of diffusion potenciales in ion exchange Kinetics - J. Chem. Phys. 26 (1) 5 (1957)
- Z1 ZNAMENSKII Y.
Effect of external concentration on the ion exchange Kinetics
Khim. Aktiv Polim Ikh Primen 140 (1969)

CHAPITRE 3

ETUDE DE L'ECHANGE D'IONS EN REACTEUR AGITE OUVERT

ETUDE DE L'ECHANGE D'IONS EN REACTEUR AGITE OUVERT

1 - INTRODUCTION ET JUSTIFICATION DE CETTE ETUDE

2 - ETUDE THEORIQUE - THEORIE DE L'EQUILIBRE

Influence de la non-linéarité de l'isotherme d'équilibre

Influence de la concentration à l'entrée sur la réponse du réacteur

Influence de la fraction occupée par le solide

3 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Résultats expérimentaux

4 - CONCLUSIONS

ANNEXE 1 - Etude simplifiée du problème

ANNEXE 2 - Relation entre θ^* et T

ANNEXE 3 - Solutions dans le cas où il y a des effets cinétiques

ANNEXE 4 - Calculs des coefficients de transfert de matière

FIGURES

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

1 - INTRODUCTION

Nous nous proposons d'étudier l'effet de certains facteurs :

- non-linéarité de l'isotherme d'équilibre
- concentration à l'entrée du réacteur
- fraction de volume occupée par la résine

sur la réponse d'un réacteur agité ouvert à un signal de concentration à l'entrée. Nous avons pensé en effet que dans le cas d'isothermes fortement non-linéaires (constante d'équilibre très élevée) la concentration de sortie serait faible pendant un certain temps. Le réacteur agité ouvert aurait alors une réponse comparable à celle d'un lit fixe et pourrait donc concurrencer ce dernier dans son domaine propre, dans certains cas. En particulier, l'emploi d'unités agitées peut être intéressant pour l'échange d'ions lorsque :

- le gonflement important d'une résine crée des problèmes mécaniques et augmente la perte de charge en lit fixe
- l'emploi de substances sensibles à la température conduit à un contrôle de celle-ci plus aisé en réacteur agité
- la présence de solides en suspension dans l'alimentation pose des problèmes de colmatage du lit [P1].

En outre, on peut considérer cette étude comme la première étape de la simulation d'une colonne échangeuse d'ions par une cascade de mélangeurs. Cette simulation prendra en considération les effets de cinétique de transfert, et aurait pour but de séparer la contribution de la dispersion axiale (mesurée par le nombre de plateaux N en présence de dispersion axiale seule) et la contribution des effets cinétiques.

On notera que très peu de travaux sur l'échange d'ions font appel à ces concepts qui sont couramment utilisés en génie de la réaction chimique. On peut signaler l'étude de MARCHELLO et DAVIS [M1] à propos de l'adsorption des complexes de nitrate de thorium sur des résines RNO_3 en réacteur agité. Cependant ce travail fait intervenir une isotherme de sorption linéaire et des hypothèses simplificatrices très discutables. Par contre ici, on traitera le cas d'isothermes non linéaires ce qui, à notre connaissance, n'a pas été fait jusqu'ici. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'échange d'ions est resté longtemps plus proche du domaine des chimistes et c'est grâce aux travaux de Vermeulen et col. qu'on l'a considéré comme une opération unitaire du génie chimique (au même titre que l'adsorption).

2 - ETUDE THEORIQUE

Considérons un réacteur parfaitement agité ouvert contenant deux phases :



- une phase solide (la résine) occupant un volume V_R (ml)
- une phase liquide occupant V_S (ml)

V_R et V_S sont considérées comme constantes dans toute cette discussion.

L'équation de bilan de matière s'écrit :

$$UC^0 = UC_1 + V_S \frac{dC_1}{dt} + V_R \frac{dq_1}{dt} \quad (2.1)$$

où q est la concentration dans la résine en meq/ml de résine
 U le débit de solution en ml/sec
 C^0 la concentration à l'entrée du réacteur en meq/ml de A^-
 C_1 la concentration à la sortie du réacteur en meq/ml de A^-

On se propose d'étudier la réponse d'un tel type de réacteur et éventuellement de le comparer aux autres modes de mise en oeuvre des échangeurs. Dans un premier temps on considère l'équilibre instantané entre le liquide et la résine, c'est à dire absence totale d'effets cinétiques.

2-1 - THEORIE DE L'EQUILIBRE

A - Réponse à un échelon

On considère la réaction d'échange



et on décrira l'isotherme d'équilibre par une loi du type "action de masse" ce qui nous permet d'étudier l'influence de la non-linéarité de l'isotherme sur la réponse d'un tel réacteur.

On a alors

$$K = \frac{q_1 (C^0 - C_1)}{(Q - q_1) C_1}$$

où Q est la capacité totale d'échange en meq/ml de résine
et q_1 et C_1 sont les concentrations relatives aux espèces A^-

Moyennant l'introduction des variables

$$\frac{V_S}{U} = \tau \quad \text{et} \quad \frac{V_R}{V_S} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \quad F = \frac{C_1}{C^0}$$

on peut écrire, en dérivant l'équation de l'équilibre

$$\frac{dq}{dt} = KQ \left\{ \frac{C^0}{[C^0 + C_1(K-1)]^2} \right\} \frac{dC_1}{dt} \quad (2.1a)$$

et en reportant ce résultat dans le bilan de matière (2.1), on obtient :

$$UC^0 = UC_1 + \left[V_S + V_R KQ \frac{C^0}{[C^0 + C_1(K-1)]^2} \right] \frac{dC_1}{dt} \quad (2.1b)$$

Introduisons en plus la notion de temps stoechiométrique, défini comme le temps auquel la résine serait saturée et la concentration dans le fluide égale à C^0 , si l'écoulement du fluide était piston et la cinétique instantanée :

$$UC^0 t_{ST} = V_S C^0 + V_R Q$$

$$t_{ST} = \tau + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \tau \frac{Q}{C^0} = \tau \left[\frac{\epsilon C^0 + (1-\epsilon)Q}{\epsilon C^0} \right]$$

Si on pose (voir annexe 2)

$$\theta^* = \frac{t}{t_{ST}}$$

l'équation (2.1b) s'écrit

$$1 = F + \frac{\epsilon C^0}{\epsilon C^0 + (1-\epsilon)Q} \left\{ 1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C^0} \frac{K}{[1+F(K-1)]^2} \right\} \frac{dF}{d\theta^*}$$

ou, sous une forme qui se prête mieux au calcul numérique :

$$\boxed{\frac{dF}{d\theta^*} = \frac{1-F}{g(F)}} \quad (2.2)$$

avec

$$g(F) = \frac{\epsilon C^0}{\epsilon C^0 + (1-\epsilon)Q} \left\{ 1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C^0} \frac{K}{[1+F(K-1)]^2} \right\}$$

L'équation (2.2) est une équation différentielle, non-linéaire, du 1er ordre et l'intégration de cette équation a été faite par la méthode numérique de Runge-Kutta du 4ème ordre [H1,L1] sur l'ordinateur IBM 1800 de l'ENSIC. On a répété les calculs pour des pas différents (0.001, 0.01, 0.05) de façon à fixer le pas le plus convenable à chaque cas.

A.1 - Influence de la non-linéarité de l'isotherme

Sur la figure 2.1 on présente l'effet de la non-linéarité de l'isotherme (mesurée par K) sur la réponse à un échelon de concentration à l'entrée du réacteur. Les valeurs numériques choisies sont :

$$\begin{aligned} C^0 &= 0.05 \text{ N} \\ Q &= 1.4 \text{ meq/ml} \\ \epsilon &= 0.4 \end{aligned}$$

On voit que pour les constantes d'équilibre K élevées la "fuite" (concentration à la sortie du réacteur) reste négligeable pendant un temps important; on reviendra plus loin sur la comparaison avec le lit fixe, pour ces cas particuliers.

On discutera rapidement ci-dessous l'influence de quelques paramètres intéressants, à savoir la concentration totale à l'entrée du réacteur et la fraction de résine dans le mélangeur (1-ε).

A.2 - Influence de la concentration totale C⁰

On a graphiqué sur les figures (2.2a et b) l'effluent du réacteur pour les concentrations d'entrée, respectivement, égales à 1N et 0.001N, ε et Q étant fixées. On remarquera l'évolution des courbes résumé dans le schéma ci-dessous si on superpose les figures (2.2a) et (2.2b) pour un K donné *.



* On a préféré cette présentation à la représentation sur une même figure, pour un K donné, des différentes courbes à différentes considérations. La présentation utilisée a l'inconvénient pour le lecteur d'être obligé à superposer les 2 figures mais elle a l'avantage de balayer un plus grand nombre de K.

Quand la concentration totale croît, les courbes à $K < 1$ et $K > 1$ évoluent dans le sens des flèches, c'est à dire, vers la courbe $K=1$ qui est indépendante de tous les autres paramètres.

En effet, pour $K=1$, l'équation (2.2) devient :

$$\frac{dF}{d\theta^*} = 1 - F$$

soit

$$F = 1 - e^{-\theta^*}$$

et la réponse impulsionnelle correspondante

$$E(\theta^*) = e^{-\theta^*}$$

A.3 - Influence de la fraction de solide dans le réacteur

Etant fixées C^0 et Q l'évolution de la réponse du réacteur agité à un échelon est graphiquée sur le schéma suivant et précisée sur les figures (2.3a et b).



Pour les fortes concentrations (disons 1N) et porosités élevées ($\epsilon=0.95$) toutes les courbes approchent celle de $K=1$ ce qui est physiquement compréhensible.

Dans l'annexe 1 on présentera une étude simplifiée du problème, résultant d'une linéarisation de la fonction $g(F)$ de l'équation (2.2) autour de la concentration d'entrée.

B - Réponse impulsionnelle

Etant donné que la réponse impulsionnelle est la dérivée de la réponse à un échelon on obtient $E(\theta^*) = (dF/d\theta^*)$ à partir de l'équation (2.2) puisqu'on connaît $F(\theta^*)$

Le tableau suivant résume les valeurs numériques des réponses à un échelon à partir desquelles on a construit les figures 2.4 (A,B,C).

Figures 2.4	$C^0(N)$	$Q(N)$	ϵ
A	0.05	1.4	0.95
B	0.05	1.4	0.4
C	0.001	1.4	0.95

On observe bien sûr les mêmes variations que dans les courbes F. Ainsi les figures A et B montrent une évolution des pics vers la droite (pour $K > 1$) et des ordonnées correspondantes au maxima plus élevées quand ϵ décroît. La même évolution est constatée entre les figures A et C, c'est à dire une diminution de concentration conduit à une augmentation des maxima des pics et leur déplacement vers la droite.

3 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'ensemble de l'installation est représentée sur la figure 3.1 ; la solution est envoyée dans le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique DESAGA et la mesure de l'effluent est faite par conductimétrie (CONDUCTIMETRE TYPE CD7N). Les détails du réacteur agité sont montrées sur la figure 3.1'.

La résine étant placée dans le réacteur placé sur un agitateur magnétique PRCLABO la mise en route de l'appareil conduit à un broyage des billes par le barreau aimanté. C'est après cette opération préliminaire qu'on envoie la solution de HCl dans le réacteur.

On peut indiquer que l'observation au microscope des particules après l'opération nous montre des particules assez irrégulières dans la forme, dont on peut distinguer trois fractions :

FRACTION	VOLUME (ml)	$\bar{d}_p(\mu)$
1	7	203
2	11	130
3	3	20

On peut définir, en moyennant sur le nombre de particules un $\bar{d}_p = 22\mu$. Ceci nous conduit à penser que dans ces conditions les résistances diffusionnelles doivent être négligeables.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

3-1 - EXPERIENCE DE TRACEUR SANS RESINE DANS LE REACTEUR

Le réacteur mentionné ci-dessus peut être considéré comme parfaitement agité.

En effet, si à l'entrée du réacteur contenant initialement de l'eau, on introduit une impulsion d'un traceur (en l'occurrence du phénol dont l'analyse est faite par spectrophotométrie U.V.) on obtient une courbe :

$$-\ln C = f(\text{cm de papier})$$

représentée sur la figure 3.2. A partir de la pente de la droite

$$\ln C = \ln C_0 - \frac{t}{\tau}$$

on obtient le temps de passage dans le réacteur

$$\tau = 6,01 \text{ minutes}$$

soit à 0,4 % près le temps de passage obtenu par des mesures indépendantes du débit et du volume du réacteur.

3-2 - REPONSE DU REACTEUR AGITE CONTENANT DE LA RESINE ROH⁻ A UN ECHELON DE HC

Sur la figure 3.3 on montre une courbe expérimentale obtenue dans les conditions suivantes :

Volume apparent de résine 21 ml
Concentration du HCl 0.01N
Débit 13.44 ml/mn
Temps stoechiométrique 205,4 mn

On observe un très bon accord entre les points expérimentaux et les points calculés par intégration de l'équation 2.2 pour une constante d'équilibre $K = 500$.

Cette expérience illustre bien que dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, la théorie de l'équilibre suffit à prévoir les résultats expérimentaux. La concentration à la sortie du réacteur reste nulle pendant 165 minutes ; c'est à dire, en termes de conductivité on a une valeur de $10 \mu s$ pendant ce temps après lequel le front "sort" du réacteur. La conductivité à la fin de l'expérience est de 3.58 ms.

Sur la figure 3.4 on présente les résultats d'une autre expérience réalisée avec un volume apparent de résine de 6 ml (c plus grand) à un débit de 13.8 ml/mn. L'accord avec la courbe $K = 500$ est moins bon que dans le cas précédent.

Ces résultats sont à notre sens une bonne illustration des calculs théoriques proposés dans le paragraphe 2.

Après l'expérience décrite ci-dessus, on a réalisé un "lavage" du réacteur, c'est à dire on a envoyé de l'eau à l'entrée du réacteur (équivalent à une purge échelon de HCl). Sur la figure 3.5 on montre la courbe :

$$1 - F = \frac{C}{C_0} = f(\text{temps})$$

On en déduit la courbe complémentaire (réponse à un échelon), soit F et après réduction de l'échelle du temps par le temps stoechiométrique, on porte les points correspondants sur le réseau de courbes calculées pour les conditions de l'expérience de la figure (3.4) à différentes valeurs de K (figure 3.6). On constate que les points sont en bon accord avec la courbe $K = 1$; en effet l'isotherme de sorption du HCl sur la résine $RC1^-$ est linéaire comme on le montre dans le chapitre concernant la mesure des coefficients de dispersion axiale dans les colonnes échangeuses d'ions.

4 - CONCLUSIONS

L'étude précédente montre que le réacteur agité ouvert peut être intéressant dans les cas où on cherche à éliminer des solutions à traiter des solutés fortement préférés. En effet, comme on montre sur la figure 3.3b obtenue à partir de la figure 3.3a (dans les conditions expérimentales décrites sur la figures 3.3), pour des constantes d'équilibre $K > 5$. La fraction ionique retenue par la résine est comparable à celle d'un lit fixe comme on le verra par la suite. Compte tenu de l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, on n'a pas cherché à introduire des effets cinétiques dans ce chapitre ; on présente toutefois en annexe les calculs qui permettent l'interprétation dans de tels cas ainsi que des calculs approchés des coefficients de transfert de matière et qui nous conduisent à penser que dans les conditions expérimentales décrites, les effets cinétiques sont négligeables.

Cette étude permet en plus la détermination de constantes d'équilibre des isothermes d'échange d'ions d'une façon rapide, à condition de disposer d'un moyen automatique d'analyse de l'effluent.

D'autre part, l'extrapolation des résultats à des unités industrielles ne pose pas de difficultés particulières, au contraire du lit fixe.

ANNEXE 1

ETUDE SIMPLIFIEE DU PROBLEME

Si on reprend l'équation (2.1a) sous la forme

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{[1+F_1(K-1)]^2} \frac{dF_1}{dt} \quad (1)$$

où

$$F_1 = \frac{C_1}{C^0} \quad \text{et} \quad F_0 = \frac{C^0}{C^0} = 1$$

où les indices 0 et 1 correspondent, respectivement, à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Appelons

$$f(F_1) = \frac{K}{[1+F_1(K-1)]^2}$$

et linéarisons $f(F_1)$ autour de C^0 ; on a :

$$f(F_1) = f(F_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial F}\right)_0 (F_1 - F_0) \quad (2)$$

Si on remplace (2) dans l'équation (1) et on néglige le produit $\left(\frac{\partial f}{\partial F}\right)_0 \frac{dF_1}{dt}$

on a :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{[1+F_0(K-1)]^2} \frac{dF_1}{dt} = \frac{1}{K} \frac{dF_1}{dt}$$

Le bilan de matière (2.1) devient :

$$UC^0 = UC_1 + V_s \frac{dC_1}{dt} + V_R \frac{Q}{K} \frac{dF_1}{dt}$$

$$1 = F_1 + \tau \frac{dF_1}{dt} + \frac{(1-\epsilon)Q}{K\epsilon C_0} \tau \frac{dF_1}{dt}$$

$$1 = F_1 + \tau \left[1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0 K} \right] \frac{dF_1}{dt}$$

Si

$$\theta^* = \frac{t}{t_{ST}} = \frac{t}{\tau \left[1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0 K} \right]}$$

$$1 = F_1 + \frac{1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0 K}}{1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0 K}} \frac{dF_1}{d\theta^*}$$

soit une équation différentielle ordinaire du 1er ordre du type :

$$P \frac{dF_1}{d\theta^*} + F_1 = 1 \quad (3)$$

$$\text{où } p = \frac{1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0 K}}{1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0}} = \frac{(1-\epsilon)Q + \epsilon C_0 K}{[(1-\epsilon)Q + \epsilon C_0] K}$$

dont la solution est :

$$F_1 = 1 + \text{const} \exp - \frac{\theta^*}{p}$$

Quand la résine est saturée, la distribution de concentration dans le mélangeur est la suivante :

$Q V_R$ dans la résine

$V_S C^0$ dans la solution

et on a défini le temps stoechiométrique tel que :

$$Q V_R + C^0 V_S = C^0 U t_{sT}$$

$$t_{sT} = \tau \left[1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \right]$$

c'est à dire le temps stoechiométrique ne dépend pas de K.

Si on intègre (3) avec comme condition initiale $\theta^* = 0 \rightarrow F = 0$, on trouve un réseau de courbes exponentielles partant de l'origine



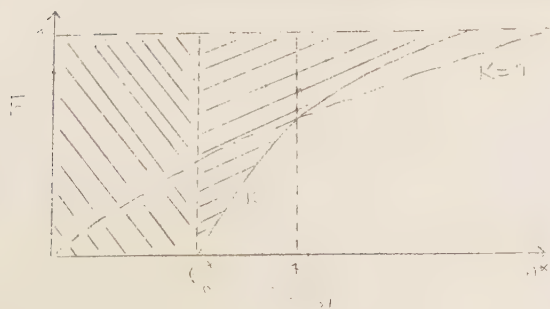
Ceci n'a pas de sens "physique" puisque les quantités échangées et présentes dans la solution doivent être les mêmes, c'est à dire le temps stoechiométrique doit rester constant pour V_R , V_S et C^0 donnés.

Pour réaliser cette condition "physique", on écrira comme condition aux limites, que pour

$$\theta^* \leq \theta_0^* \quad F_1 = 0 \quad (3.1)$$

et la solution finale s'écrit

$$F_1 = \left[1 - \exp - \frac{\theta^* - \theta_0^*}{p} \right] H(\theta^* - \theta_0^*) \quad (4)$$



où H est la fonction de Heaviside

$$H(\theta^* - \theta_0^*) \left| \begin{array}{l} = 0 \quad \theta^* < \theta_0^* \\ = 1 \quad \theta^* \geq \theta_0^* \end{array} \right.$$

Calculons maintenant θ_o^* ; le bilan des aires hachurées sur la figure donne :

$$1 = \theta_o^* + \int_{\theta_o^*}^{\infty} (1-F_1) d\theta^* = \theta_o^* + p$$

soit

$$\theta_o^* = 1 - p = \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_o + (1-\epsilon)Q} \left[1 - \frac{1}{K} \right]$$

Il est évident que dans le cas $K = 1$ on retrouve la solution exacte car dans ce cas l'équation (2.2) devient :

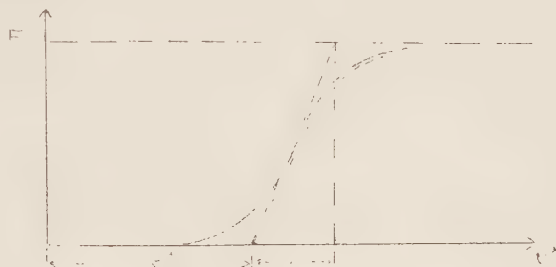
$$\frac{dF_1}{d\theta^*} + F = 1$$

qui est la même équation que (3) puisque $p = 1$.

L'équation (4) nous rappelle que la fonction de transfert du système s'écrit :

$$G(s) = \frac{\exp(-\theta_o^* s)}{ps+1}$$

ZIEGLER et NICHOLS ont en effet approché une courbe sigmoïde par l'expression (4). L'obtention des paramètres θ_o^* et p étant faite à partir de la tangente au point d'inflexion $[P2, V1]$.



Le texte ci-dessus n'est qu'une analyse grossière du problème ; en effet seulement pour des K élevés la concentration restera nulle à la sortie pendant un temps plus ou moins long et seulement dans ce cas la condition limite (3.1) sera valable.

ANNEXE 2

RELATION ENTRE LA NOTION DE TEMPS REDUIT θ^* ET
LE PARAMETRE DE PERCOLATION T DE VERLEULEN

A partir des définitions des deux paramètres

$$\theta^* = \frac{t}{t_{ST}} = \frac{t}{\tau \left[1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \right]} = \frac{t}{\tau \left[1 + \frac{Q'}{\epsilon C_0} \right]}$$

$$T = \frac{C_0 (V - v\epsilon)}{Q'v} = \frac{\epsilon C_0}{Q'} \left[\frac{t}{\tau} - 1 \right]$$

avec

$$V = u_i A \epsilon t$$

$$v = AL$$

Si on élimine t entre les deux équations précédentes, on a :

$$\theta^* = \frac{T + \frac{\epsilon C_0}{Q'}}{1 + \frac{\epsilon C_0}{Q'}} *$$

Au point stoechiométrique $T = 1$ et il en résulte $\theta^* = 1$.

Si $\epsilon C_0 \ll Q$ (cas des solutions faiblement concentrées)

$$\theta^* = \frac{t}{\tau \left[\frac{Q'}{\epsilon C_0} \right]} \quad \text{et} \quad T = \frac{C_0 V}{Q'v} = \frac{\epsilon C_0 t}{\tau Q'}$$

soit :

$$\boxed{\theta^* = T}$$

*

On a d'autre part

$$T = \frac{t - \tau}{t_{ST} - \tau}$$

ANNEXE 3

SOLUTIONS EN PRESENCE D'EFFETS CINETIQUES1 - DIFFUSION EXTERNE

Les équations du problème sont :

$$UC^0 = UC_1 + V_s \frac{dC_1}{dt} + V_R \frac{dq_1}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{dq_1}{dt} = (k_f a) [C - C_i] \quad (2)$$

Etant donnée la loi d'équilibre

$$K = \frac{q_1 (C^0 - C_1)}{(Q - q_1) C_1}$$

on a :

$$C_i = \frac{C^0 q_1}{K[Q - q_1] + q_1} \quad \text{soit } F = y \quad \text{si } K = 1$$

Si

$$x_1 = F = \frac{C_1}{C^0} ; y = \frac{q_1}{Q} ; \theta^* = \frac{t}{t_{sT}} = \frac{t}{\tau \left[1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{Q}{C^0} \right]} ; \frac{V_s}{U} = \tau ; \frac{V_R}{U} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \tau$$

il en résulte :

$$\begin{cases} 1 = x_1 + \frac{\epsilon C_0}{\epsilon C_0 + (1-\epsilon)Q} \frac{dx_1}{d\theta^*} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{Q}{C_0} \frac{\epsilon C_0}{\epsilon C_0 + (1-\epsilon)Q} \frac{dy_1}{d\theta^*} \\ \frac{dy_1}{d\theta^*} = \frac{(k_f a) C_0 \tau}{Q} \left[\frac{\epsilon C_0 + (1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \right] \left\{ x_1 - \frac{y_1}{y_1 + K[1-y_1]} \right\} \end{cases}$$

ou encore

$$1 = x_1 + \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dx_1}{d\theta^*} + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dy_1}{d\theta^*} \quad (3)$$

$$\frac{dy_1}{d\theta^*} = \frac{(k_f a) C_0}{Q} t_{sT} \left\{ x_1 - \frac{y_1}{y_1 + K[1-y_1]} \right\} \quad (4)$$

Pour le cas d'une isotherme linéaire $K = 1$, on a :

$$1 = x_1 + \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dx_1}{d\theta^*} + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dy_1}{d\theta^*} \quad (5)$$

$$\frac{dy_1}{d\theta^*} = \frac{(k_f a) C_0}{Q} k_{sT} \{x_1 - y_1\} \quad (6)$$

La résolution du système se fait aisément par la méthode de transformée de Laplace ; en effet, la transformée de l'équation (6) conduit à :

$$\bar{y}_1 \left[s + \frac{(k_f a) C_0 t_{sT}}{Q} \right] = \frac{(k_f a) C_0}{Q} t_{sT} \bar{x}_1$$

Si on pose $N_F = \frac{k_f a C_0}{Q} t_{sT}$, on a

$$\bar{y}_1 = \frac{N_F \bar{x}_1}{s + N_F}$$

et remplaçons dans la transformée de (5)

$$\frac{1}{s} = \bar{x}_1 \left[1 + \frac{\tau}{t_{sT}} s \left(1 + \frac{(1-\varepsilon)Q}{\varepsilon C_0} \frac{N_F}{N_F + s} \right) \right]$$

Il en résulte :

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{s} \frac{t_{sT}}{\tau} \frac{N_F + s}{s^2 + (N_F + 1) \frac{t_{sT}}{\tau} s + \frac{t_{sT}}{\tau} N_F}$$

Le transformée inverse donne la réponse à un échelon

$$F(\theta^*) = x_1 = 1 - \frac{1}{N_F \sqrt{\Delta}} \left[r_1 (N_F + r_2) \exp r_2 \theta^* - r_2 (N_F + r_1) \exp r_1 \theta^* \right] \quad (7)$$

avec

$$\Delta = \left[(N_F + 1) \frac{t_{sT}}{\tau} \right]^2 - 4 N_F \frac{t_{sT}}{\tau}$$

$$r_1 = \frac{-(N_F + 1) \frac{t_{sT}}{\tau} + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(N_F + 1) \frac{t_{sT}}{\tau} - \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$r_1 r_2 = \frac{t_{sT}}{\tau} N_F$$

$$r_1 + r_2 = -(1 + N_F) \frac{t_{sT}}{\tau}$$

$$r_1 - r_2 = \sqrt{\Delta}$$

La réponse à une impulsion s'écrit :

$$E(\theta^*) = \frac{t_{sT}}{\tau \sqrt{\Delta}} \left[(N_F + r_1) \exp r_1 \theta^* - (N_F + r_2) \exp r_2 \theta^* \right] \quad (8)$$

et on a évidemment :

$$\int_0^\infty E(\theta^*) d\theta^* = 1$$

La fonction de transfert s'écrit :

$$g(s) = \frac{t_{sT}}{\tau} \frac{N_F + s}{(s - r_1)(s - r_2)}$$

..implifications

a) Remarquons au passage que s'il n'y a pas de transfert de matière entre $k_f a = 0$, on a (cas d'un solide inerte) :

$$\Delta = \left(\frac{t_{sT}}{\tau} \right)^2$$

$$r_1 = 0$$

$$r_2 = - \frac{t_{sT}}{\tau}$$

et alors, on obtient, à partir de l'équation (7) :

$$F(\theta^*) = 1 - \exp - \frac{t_{sT}}{\tau} \theta^* = 1 - \exp - \frac{t}{\tau}$$

$$F(\theta^*) = \frac{t_{sT}}{\tau} \exp - \frac{t_{sT}}{\tau} \theta^*$$

b) Si le transfert de matière est infiniment rapide on doit retrouver les résultats de la théorie de l'équilibre ; en effet si $k_f a = \infty$, on a :

$$x = y$$

et l'équation (3) devient

$$1 = x_1 + \left(\frac{\tau}{t_{sT}} + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \frac{\tau}{t_{sT}} \right) \frac{dx_1}{d\theta^*}$$

$$\frac{1}{s} = \bar{x}_1 \left[+ \frac{\tau}{t_{sT}} \left(1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \right) \right] s \bar{x}_1 = \bar{x}_1 (1+s)$$

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{s(1+s)}$$

$$F = x(\theta^*) = 1 - \exp - \theta^*$$

$$E(\theta^*) = \exp - \theta^*$$

c) Si on néglige dc_1/dt [approximation de MARCHELLO et DAVIS] on obtient

$$UC_0 = UC_1 + V_R \frac{dq}{dt}$$

$$\frac{dq}{dt} = k_f a (C - C_1) \quad \text{avec } q = mC_1 \quad m = \frac{Q}{C^0}$$

et la résolution du système d'équations précédentes nous conduit à :

$$F(t) = 1 - \frac{k_f a V_R}{U + k_f a V_R} \exp - \frac{k_f a U}{m U + k_f a V_R} t$$

ou dans la notation de MARCHELLO et DAVIS [M1]

$$\beta = \frac{k_f a V_R}{U + k_f a V_R}$$

$$F(t) = 1 - \beta \exp - \frac{U}{m V_R} \beta t$$

2 - DIFFUSION INTERNE

Dans ce cas le terme de cinétique de transfert peut s'écrire d'après GLUECKAUF [G1]

$$\frac{d\bar{q}_1}{dt} = k_R a [q_i - \bar{q}]$$

avec

$$q_i = \frac{KQC_1}{C^0 + C_1(K-1)}$$

et l'équation de bilan $UC^0 = UC_1 + V_S \frac{dc_1}{dt} + V_R \frac{d\bar{q}_1}{dt}$, moyennant l'introduction des variables adimensionnels décrites ci-dessus, on a :

$$\left| \begin{aligned} 1 &= x_1 + \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dx_1}{d\theta^*} + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dy_1}{d\theta^*} \\ \frac{dy_1}{d\theta^*} &= (k_R a) t_{sT} \left[\frac{K x_1}{1+x_1(K-1)} - y_1 \right] \end{aligned} \right|$$

Pour $K=1$, on a alors :

$$1 = x_1 + \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dx_1}{d\theta^*} + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \frac{\tau}{t_{sT}} \frac{dy_1}{d\theta^*} \quad (9)$$

$$\frac{dy_1}{d\theta^*} = (k_R a) t_{sT} [x_1 - y_1] \quad (10)$$

Transformons l'équation (10) par rapport à θ^* ; on obtient

$$\bar{y}_1 [s + (k_p a) t_{sT}] = (k_R a) t_{sT} \bar{x}_1$$

Si

$$(k_R a) t_{sT} = N_R \quad \bar{y}_1 = \frac{N_R \bar{x}_1}{s + N_R}$$

et l'équation (9) devient :

$$\bar{x}_1 = \frac{t_{sT}}{\tau} \frac{1}{s} \left[\frac{N_R + s}{s^2 + (N_R + 1) \frac{t_{sT}}{\tau} s + \frac{t_{sT}}{\tau} N_R} \right]$$

Les solutions sont pour le cas particulier de $K=1$ du même type que (7) et (8) à condition de remplacer N_F par N_R . La seule différence c'est que la concentration C^0 n'apparaît pas explicitement dans N_R au contraire de N_F .

On analysera plus en détail ces développements dans le cas de la simulation d'une colonne échangeuse d'ions par une cascade de mélangeurs.

ANNEXE 4

CALCUL DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE
DANS LE FILM ET DANS LA PARTICULE

A - COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE DANS LE FILM

Les conditions du réacteur agité sont :

Volume réacteur ≈ 80 ml

H (hauteur de liquide) ≈ 2 cm

D (diamètre du réacteur) = 7.2 cm

T (diamètre du barreau) = 6 cm

et l'agitation N = 500 tours/mn

On calculera la vitesse de dissipation d'énergie par unité de masse

$$\epsilon = m \frac{N^3 D^5}{T^2 H}$$

avec $m=0.083$ (calculé dans le chapitre concernant les expériences en vase clos).

On a ainsi :

$$\epsilon \approx 3602 \text{ cm}^2 \text{s}^{-3}$$

et on peut calculer :

$$Sh_p = 2 + 0.47 Sc^{0.36} \left[\frac{\epsilon^{1/3} dp^{4/3}}{\nu} \left(\frac{T}{D} \right)^{0.28} \right]^{0.62}$$

Pour une solution diluée de HCl

$$Sc = \frac{\nu}{D} = 325 \quad \text{puisque} \quad D = 3.076 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$$

et avec $dp = 0.0022$ cm on a :

$$Sh_p = 4.18$$

d'où

$$k_f = \frac{Sh_p D}{dp} = \frac{3.076 \times 10^{-5} \times 4.18}{2.2 \times 10^{-3}} = 5.85 \times 10^{-2} \text{ cm sec}^{-1}$$

$$k_{fa} = 160 \text{ sec}^{-1}$$

On constate que les coefficients de transfert sont très élevés quand on les compare avec ceux obtenus dans les expériences en réacteur fermé. Ceci confirme que la résistance au transfert de matière dans le film doit être négligeable dans ces conditions.

B - COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE DANS LA PARTICULE

On utilisera l'expression due à GLUECKAUF [G1] et reproduite par VERMEULEN [V2] :

$$k_{pa} = \frac{60 D_p}{dp^2}$$

On utilisera pour le coefficient de diffusion des ions Cl^- dans la particule la valeur de DRANOFF et col. $[D_1]$ obtenue sur DOWCX 1-X8 *

$$D_{\text{Cl}^-} = \frac{D_{\text{OH}^-}}{2.6} = \frac{1.3 \times 10^{-5}}{2.6} = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

On a ainsi :

$$k_{p,p}^a = \frac{300 \times 10^{-6}}{2.2^2 \times 10^{-6}} = 62 \text{ sec}^{-1}$$

NOTA

TALASEK et col. $[T1]$ donnent les valeurs suivantes pour D_{Cl^-} dans une résine sous forme ROH^- .

	$D_{\text{Cl}^-} \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
DOWEX 1x4	3.3
DOWEX 1x8	2.0
AMBERLITE IRA-400 (I)	4.5
AMBERLITE IRA-402 (I)	5.7
AMBERLITE IRA-410 (II)	1.4

NOMENCLATURE

- a aire spécifique de la particule cm^{-1}
- C^0 concentration à l'entrée du réacteur meq/ml
- C_1 concentration à la sortie du réacteur meq ml^{-1}
- C_0 concentration du traceur dans le réacteur s'il était instantanément distribué (meq/ml)
- D_f coefficient de diffusion dans le film $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$
- D_p coefficient de diffusion dans la particule $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$
- $E(\theta^*)$ distribution des temps de séjour en temps réduit
- $F(\theta^*)$ distribution cumulative de la distribution des temps de séjour
- $F=C/C^0$ réponse à un échelon de concentration ; indice 0 - entrée du réacteur
1 - sortie du réacteur
- K_f coefficient de transfert de matière dans le film cm sec^{-1}
- K_p coefficient de transfert dans la particule cm sec^{-1}
- K constante d'équilibre
- $m=Q/C^0$ pente de l'isotherme d'équilibre (linéaire)
- q concentration dans la résine (meq/ml de résine),
- Q capacité totale d'échange (meq/ml de résine)
- Q' capacité totale d'échange (meq/ml de lit)
- t temps (sec)
- t_{ST} temps stoechiométrique
- U débit de solution ml sec^{-1}
- V_R volume de résine dans le réacteur (ml)
- V_s volume de solution dans le réacteur (ml)
- y fraction de meq dans la résine

Lettres grecques

$$\beta = \frac{k_f a V_R}{k_f a V_R + U} \quad \text{sans dimensions}$$

$$\epsilon \quad \text{porosité} = \frac{\text{volume de solutions}}{\text{volume du réacteur}}$$

$$\tau = \frac{V_s}{U} \quad \text{temps de passage}$$

$$\theta^* \quad \text{temps réduit par le temps stoechiométrique}$$

BIBLIOGRAPHIE

- D1 DRANOFF J. et coll.
Kinetics of anion exchange accompanied by fast irreversible reaction
A.I.Ch.E. Journal, 18 (3) 608 (1973)
- G1 GLUECKAUF E.
"Principles of operations of ion exchange columns" in Ion exchange and its applications - Society Chemical Industry London (1955)
- H1 HILDEBRAND F.
Advanced calculus for applications - Ed. Prentice-Hall (1964)
- L1 LAPIDUS L.
Digital computation for chemical engineers - Ed. Mc Graw Hill (1962)
- M1 MARCHELLO J. et DAVIS M.
Theretical analysis of agitated ion exchange beds
Ind. Eng. Chem. Fund. 2 (1) 27 (1963)
- P1 PROUT W. et FERNANDEZ L.
Performance of anion resins in agitated beds
Ind. Eng. Chem. 53 (6) 449 (1961)
- P2 PERLMUTTER D.
Introduction to chemical process control
Ed. Wiley (1965)
- T1 TALASEK V. et ELIASEK J.
Kinetik of ionenaustausches - III Austausch des typs X-OH an DOWEX 1 und and Ambertiten IRA vom TYP I und II
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 33, 3866 (1968)
- V1 VILLERMAUX J.
Cours de Dynamique des Systèmes, ENSIC (1972)
- V2 VERMEULEN T. et coll.
"Process design methods for adsorption and ion exchange" in Chemical Engineer's Handbook - Ed. Perry J. - Mc Graw Hill (1965)

CHAPITRE 4

ECHANGE D'IONS EN LIT FIXE - GENERALITES

1 - INTRODUCTION

2 - RESULTATS ISSUS DE LA THEORIE DE L'EQUILIBRE - NOTION DE FRONT STATIONNAIRE

2.1 - Notion de front stable et front dispersif

2.2 - Notion de front stationnaire - Conditions d'existence

3 - CRITERES DE FORMATION DES FRONTS STATIONNAIRES

FIGURES

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

1 - INTRODUCTION

Les facteurs qui régissent le comportement des colonnes échangeuses d'ions peuvent se classer en deux groupes :

- 1 - Facteurs d'équilibre
- 2 - Facteurs d'ordre cinétique [L1]

Dans cette deuxième catégorie de facteurs on peut considérer deux sous-groupes

- 2.a - cinétique physique - traduisent les phénomènes de transfert en jeu (diffusion dans le film, diffusion dans la particule, dispersion axiale, diffusion dans les pores).
- 2.b - cinétique chimique - traduisent la vitesse de réaction d'échange elle-même.

C'est sur cette base que l'on fera une classification originale des modèles des colonnes (chapitre 5, Revue des modèles des colonnes).

On rappellera dans ce chapitre les résultats issus de la théorie de l'équilibre, précisant au même temps les concepts de front stable et front dispersif dus à DE VAULT [D1]. Ces notions seront "visualisées" dans le chapitre 7 à l'aide d'un modèle analogue à celui des "mélangeurs en cascade".

Après cela on mettra l'accent sur la notion de front stationnaire (hypothèse fréquemment utilisée quand on cherche une solution analytique décrivant les fronts de saturation), le critère de formation de ce front, sa vitesse de propagation et l'équation de bilan de matière simplifiée dans un tel cas. On généralisera ce résultat au cas du problème où l'alimentation de la colonne est constitué par plusieurs constituants.

Un certain nombre de règles concernant le comportement des colonnes d'échange d'ions existent pour le cas où l'alimentation est constituée par plusieurs constituants. Ces règles, applicables aux systèmes ordonnés et à isotherme suivant une loi d'action de masse, reposent sur quelques hypothèses notamment l'équilibre instantané entre la résine et la solution [T1, H1]. Elles permettent la construction des "profils" de concentration dans la colonne et sont en partie valables en présence d'effets cinétiques [C2]. Toujours pour les mêmes systèmes, TONDEUR [T1] a établi une condition nécessaire et suffisante de l'existence d'"inversions" dans l'ordre d'affinité. Il se trouve que dans le système étudié ($\text{OH}^-/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{=}$) l'existence d'inversions est due à la forme des isothermes d'équilibre pour chaque binaire ; toutefois dans chaque domaine les règles énoncées par TONDEUR semblent rester valables.

2 - RESULTATS ISSUS DE LA THEORIE D'EQUILIBRE - NOTION DE FRONT STATIONNAIRE

2.1 - NOTION DE FRONT STABLE ET DISPERSIF

Examinons tout d'abord les caractéristiques essentielles des fronts analysés à l'aide des données d'équilibre. Cela nous conduira à préciser les notions de front stable et front dispersif.

On cherche l'évolution du front d'échange dans la colonne à différents temps t (ou volume passé V). Si $q=f(c)$ est l'équation de l'isotherme

d'équilibre et le débit $V=uAt=\text{constante}$ le bilan de matière

$$u\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t + \epsilon\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z + \left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_z = 0 \quad (1)$$

s'écrit

$$u_i\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t + u_i\epsilon A \left[1 + \frac{f'(c)}{\epsilon}\right] \left(\frac{\partial c}{\partial V}\right)_z = 0$$

Compte tenu de la relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_c = - \frac{(\partial c/\partial z)_V}{(\partial c/\partial V)_z}$$

on a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_c = A [\epsilon + f'(c)] \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c = \frac{u}{\epsilon + f'(c)} \quad (2)$$

qui est la vitesse de propagation de la concentration c . L'intégration de (2) avec $c(0,t)=c_0$ conduit à :

$$\frac{V}{\epsilon + f'(c)} = A [z - z_0(c)]$$

où $z_0(c)$ est la distance correspondante à une concentration c au début de l'opération (à $t=0$, $c(z,0)$ est une distribution arbitraire et monotone). Finalement

$$\phi(c) = \frac{V}{A[z - z_0(c)]} = \epsilon + f'(c) \quad (3)$$

donne le profil de concentration tout au long de la colonne. C'est D. DE VAULT [D1], qui le premier, a exploité l'information contenue dans (3).

En effet si l'isotherme est défavorable, $f'(c)$ croît avec c et en conséquence la pente de la droite $(\partial z/\partial t)_c$ diminue ; les fortes concentrations se déplaceront moins vite que les faibles concentrations et le front s'étalera de plus en plus. On dira que le front est dispersif (figures 1A et 2A).

Par contre si l'isotherme est favorable, $f'(c)$ décroît quand c augmente d'où $(\partial z/\partial t)_c$ croît. Le front devient de plus en plus abrupt (figures 1B et 2B).

Théoriquement c pourra prendre plusieurs valeurs à $z=\text{const.}$ ce qui n'a pas un sens physique. On aura alors une discontinuité telle que les surfaces hachurées de la figure 2B soient égales. Le positionnement de la discontinuité est évidemment donné par :

$$V = Az \left[\epsilon + \frac{f(c_i)}{C_i} \right] = V \left[\epsilon + \frac{f(c_i)}{C_i} \right]$$

ou dans la notation de VERMEULEN [V1], $T = 1$.

On dira que le front est stable et que la discontinuité se propage avec une vitesse donnée par

$$\bar{u} = \frac{u_i \epsilon C_0}{\epsilon C_0 + Q} \quad (4)$$

calculée à partir du bilan autour de la discontinuité [H1].

Bien entendu dans le cas d'une isotherme linéaire le signal de concentration traverse la colonne sans changement de forme. Ceci découle du bilan de matière (1) et de l'isotherme $y=x$.

En effet on a alors

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\epsilon C_o + Q}{u C_o} \frac{\partial F}{\partial t} = 0$$

et l'intégration de l'équation transformée conduit à

$$\bar{F}(z, s) = \frac{1}{s} \exp - \frac{s}{u} z$$

compte tenu de la condition limite $z=0$ $F=1$ $\bar{F}=1/s$ (réponse à un échelon).
L'inversion donne :

$$F(z, t) = H\left(t - \frac{z}{u}\right) \text{ où } H = \begin{cases} 1 & t \geq z/u \\ 0 & t < z/u \end{cases} \quad (\text{fonction de Heaviside})$$

En général si le signal d'entrée est $\phi(t)$ la réponse sera

$$F = \phi\left(t - \frac{z}{u}\right) H\left(t - \frac{z}{u}\right)$$

2.2 - FRONT STATIONNAIRE

On doit ici préciser un peu la signification des mots "FRONT STABLE" et "FRONT STATIONNAIRE". Le concept de front stable issu de la seule théorie de l'équilibre revient à dire qu'une onde de choc (discontinuité de concentration) se propage à vitesse constante dans la colonne.

La notion de "FRONT STATIONNAIRE" par contre tient son origine au fait que les fronts d'échange qu'on trouve dans les expériences de laboratoire ne sont pas des discontinuités. Cependant, aux effets dispersifs de la vitesse finie du transfert de matière et diffusion longitudinale s'oppose le caractère favorable de l'isotherme. Il en résulte qu'après un "temps de formation" du front celui-ci se propage dans la colonne en gardant sa forme.



FORMULATION MATHÉMATIQUE
 $c(z+dz, t+dt) = c(z, t)$

On dira avec AMUNDSON [A1] qu'il s'agit d'une "zone de choc" ; sa vitesse de propagation étant celle de la discontinuité.

Cela dit, il est intéressant de généraliser le résultat (7) aux systèmes à multicomposants en présence d'effets cinétiques qui donnent des transitions stables, et de préciser les conditions pour lesquelles se forment un tel type de fronts d'échange.

2.2.A - Simplification de l'équation de bilan de matière - Généralisation au cas de l'échange d'ions à multicomposants

L'équation de bilan de matière prend dans le cas du front stationnaire une forme simple. En effet, l'équation (1) peut s'écrire, moyennant le changement de variable :

$$Tz = \frac{C_0}{Q} (ut - z\epsilon)$$

sous la forme

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{Tz} + \left(\frac{\partial y}{\partial Tz}\right)_z = 0 \quad (5)$$

La relation entre les dérivées partielles

$$\left(\frac{\partial Tz}{\partial z}\right)_F = - \frac{(\partial F / \partial z)_{Tz}}{(\partial F / \partial Tz)_z} \quad (6)$$

et l'hypothèse du front stationnaire [G1] exprimée par $(\partial Tz / \partial z)_F = \text{constante}$ nous permettent d'écrire :

$$\frac{dy}{dF} = \text{const.}$$

et finalement

$$\boxed{F=y} \quad (7)$$

COONEY [C1,C3] a généralisé ce résultat au cas de l'adsorption de deux solutés suivant une isotherme de Langmuir et dans le cas où les vitesses de transfert de matière sont finies. Pour chaque point des transitions II et IV on peut écrire :

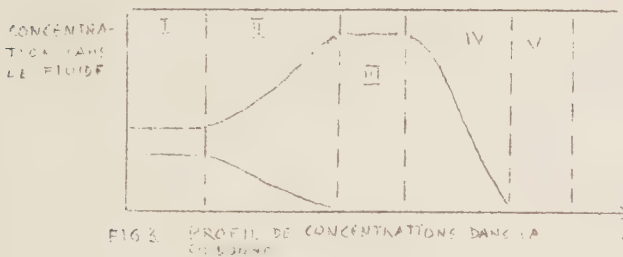


FIG 3. PROFIL DE CONCENTRATIONS DANS LA COLONNE

- c_m et q_m sont les valeurs minimales de c et q dans la transition.

CLAZIE [C2] démontre que, dans le cas de l'échange d'ions à multi-composants, on a dans toute transition stable (figure 4) :

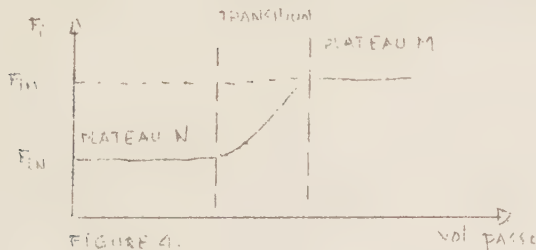


FIGURE 4.

$$F^* = y^* \quad (8)$$

$$\text{où} \quad F^* = \frac{F_i - F_{iN}}{F_{iM} - F_{iN}} \quad \text{et} \quad y^* = \frac{y_i - y_{iN}}{y_{iM} - y_{iN}}$$

Pour démontrer la relation (8) on écrit l'équation (5) pour le constituant i et on introduit

$$\left(\frac{\partial Tz}{\partial z}\right)_{F_i} = \bar{T}_i \quad \text{où} \quad \bar{T}_i = \frac{y_{iM} - y_{iN}}{F_{iM} - F_{iN}}$$

d'où la forme modifiée de l'équation de bilan de matière

$$\bar{T}_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial Tz}\right)_z = \left(\frac{\partial y_i}{\partial Tz}\right)_z$$

L'intégration de cette équation avec évaluation de la constante d'intégration à l'aide des compositions du plateau N donne le résultat (8).

3 - CRITERES DE FORMATION DES "FRONTS STATIONNAIRES"

On a acquis précédemment que la vitesse d'une discontinuité est donnée par

$$\bar{u} = \frac{\epsilon u C_0}{Q + \epsilon C_0}$$

ou en général

$$\bar{u} = \frac{\epsilon u [C_E - c(q_0)]}{(q(C_E) - q_0) + \epsilon [C_E - c_1]}$$

c_1 concentration initiale dans la colonne (phase fluide)

q_0 concentration initiale dans la colonne (phase solide)

En plus on a dit que les effets cinétiques engendrent une certaine "dispersion" ; pour mieux la décrire, prenons une coordonnée qui suit la discontinuité $\xi = z - \bar{u}t$



La dispersion du front est mesurée par une des intégrales

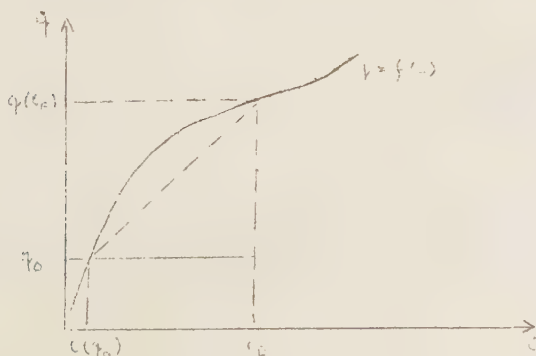
$$I_1 = \int_{c(\xi=0)}^{c \rightarrow C(q_0)} \{ (q - q_0) + \epsilon (c - c(q_0)) \} d\xi \quad \text{quantité de soluté ayant pénétré dans le front}$$

ou

$$I_2 = \int_{q \rightarrow q(C_E)}^{q(\xi=0)} [(q(C_E) - q) + \epsilon (C_E - c)] d\xi \quad \text{capacité non utilisée de la colonne}$$

avec $I_1 = I_2$

COONEY [C4] considère que l'existence d'une solution asymptotique $\xi(C)$ est suffisante pour la formation d'un front stationnaire. Il montre que la solution asymptotique existe si dans l'intervalle $c(q_0) < c < C_E$ l'isotherme est au-dessus de la droite qui lie les points $(c(q_0), q_0)$ et $(C_E, q(C_E))$



SAFONOV [S1] a étudié la convergence des intégrales I_1 et I_2 pour le cas d'une cinétique de transfert de matière

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k [f(c) - q]$$

Le bilan de matière associé à cette équation donne par le changement $\xi = z - \bar{u}t$

$$C = \frac{c - c_{i0}}{C_E - c_{i0}} \quad F(C) = \frac{f(c) - q_{i0}}{f(C_E) - q_{i0}}$$

$$H \frac{d^2 C}{d\xi^2} + \{F'(C)-1\} \frac{dC}{d\xi} = 0 \quad (9)$$

où

$$H = \frac{\epsilon(u-\bar{u})(C_E - c_i)}{K[q(C_E) - q_{i0}]}$$

hauteur de l'unité de transfert

avec les conditions aux limites

$$C \rightarrow 0, \frac{dC}{d\xi} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad \xi \rightarrow +\infty$$

$$C \rightarrow 1, \frac{dC}{d\xi} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad \xi \rightarrow -\infty$$

L'intégration donne

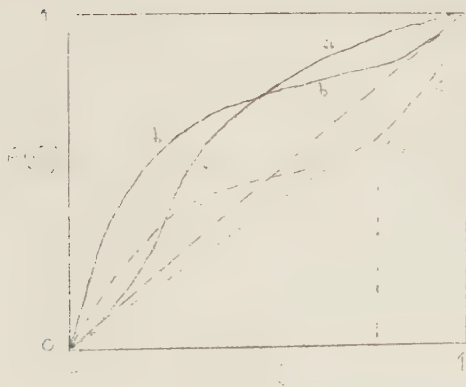
$$\int_{C(\xi=0)}^C \frac{dC}{F(C)-C} = - \frac{\xi}{H} \quad (9')$$

L'égalité $I_1=I_2$ permet de déterminer $C(\xi=0)$ et les conditions aux limites impliquent

$$F(C) > C \quad \text{critère d'existence de solution asymptotique (COONEY [C4])}$$

Mais ceci ne dit rien sur la convergence de I_1 ou $\int_{\xi_i}^{\infty} C d\xi$ avec ξ_i suffisamment grand pour qu'on puisse remplacer (9') par une expression asymptotique pour $C \rightarrow 0$. Un développement en série autour de $C=0$ donne

$$F(C)-C = [F'(0)-1]C + \frac{1}{2} F''(0)C^2 + \dots + \frac{1}{n!} F^{(n)}(0)C^n + \dots$$



Deux cas peuvent se présenter

$$C = \text{const} \exp\left\{-\frac{F'(0)-1}{H}\xi\right\} \quad (10)$$

$$F'(0) > 1 \quad (\text{courbes b, c})$$

$$C = \frac{n!H}{F^n(0)} (\xi - \text{const})^{-1/n-1} \quad n \geq 2 \quad (10')$$

$$F'(0) = 1 \quad (\text{courbe a})$$

et l'intégrale $\int_{\xi_i}^{\infty} C d\xi$ converge pour (10) et diverge pour (10').

Ce raisonnement a permis à SAFONOV de dégager un critère de formation d'un front stable ; l'existence d'un tel front exige que l'isotherme $q=f(c)$ soit au-dessus de la droite

$$(c(q_0), q_0), (C_E, q(C_E)) \quad \text{dans l'intégrale} \quad c(q_0) < c < C_E$$

et que cette droite ne soit pas tangente à l'isotherme aux points $(c(q_0), q_0)$ et $(C_E, q(C_E))$.

Ceci permet de conclure que les isothermes a et b ne donneront pas de fronts stables ; l'isotherme c donne un front stable jusqu'au point de tangence C_T et un front dispersif de C_T à 1.0 [G1,R1].

NOMENCLATURE

A	section de la colonne (cm ²)
c	concentration dans la phase fluide (meq/ml solution)
C ₀	concentration à l'entrée de la colonne (meq/ml solution)
$F = \frac{C}{C_0}$	concentration dans le fluide normalisée
q	concentration dans la résine (meq/ml de lit)
Q	capacité de la résine (meq/ml lit)
t	temps (sec)
T	paramètre de percolation, sans dimensions
$\bar{u}$	vitesse de propagation d'une discontinuité (cm/sec)
u	vitesse en fût vide (cm/sec)
u_i	vitesse interstitielle (cm/sec)
v	volume de la colonne (cm ³)
V	volume passé de solution (ml)
z	coordonnée de longueur de colonne (cm)

Lettres grecques

ϵ	porosité du lit
$\xi = z - \bar{u}t$	(cm)

BIBLIOGRAPHIE

- A1 AMUNDSON N. et col.
A study of shock layer in equilibrium exchange system
Chem. Eng. Sci. 1571, 26 (1971)
- C1 COONEY D. et LIGHFOOT E.
Multicomponent fixed-bed sorption of interfering solutes
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 5 (1), 25 (1966)
- C2 CLAZIE R.
Multicomponent diffusion : generalized theory with ion-exchange applications - Ph.D. thesis University of California (1967)
- C3 COONEY D. et STRUSI P.
Analytical description of fixed bed sorption of two Langmuir solutes under nonequilibrium conditions
Ind. Eng. Chem. Fund. 11 (1) 123, (1973)
- C4 COONEY D. et LIGHFOOT E.
Existence of asymptotic solutions to fixed bed separations and exchange equations
Ind. Eng. Chem. Fund. 4 (2), 233 (1965)
- D1 DE VAULT D.
The theory of chromatography
Journal Am. Chem. Soc. 65, 532 (1943)
- G1 GLUECHAUF E.
Theory of chromatography : Part II Chromatograms of a simple solute. - J. Chem. Soc. (London) 1302 (1947)
- H1 HELFFERICH F. et KLEIN G.
Multicomponent chromatography - Marcel Dekker (1970)
- L1 LE GOFF P.
Cours de Génie Chimique, ENSIC, Nancy
- L2 LIGHFOOT E. et col.
"Chromatography and allied fixed bed separation processes"
in "New chemical Engineering Separations Techniques" - Chap. 2
édité par Schoen H., J. Wiley (1962)
- R1 ROBERTS J.T. et ZIEGLER W.
A simplified approach to equilibrium ion exchange separations
Ph.D. thesis Georgie Institute of Technology (1951)
- S1 SAFONOV M.
A more precise criterion for the formation of a steady-state sorption front - Separation Science 6(1), 35, (1971)
- T1 TONDEUR D.
Theorie des colonnes d'échange d'ions
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1968)
- V1 VERMEULEN T.
"Separation by adsorption methods"
in Adv. Chem. Eng. vol. 2 (1958) Academic Press

CHAPITRE 5

REVUE DES MODELES DES COLONNES ECHANGEUSES D'IONS

REVUE DES MODELES DES COLONNES ECHANGEUSES D'IONS *

1 - INTRODUCTION GENERALE - ESSAI DE CLASSIFICATION

I - Les modèles "type cinétique chimique"

- 1 - Introduction
- 2 - Le modèle de Bohart et Adams
- 3 - Généralisation du modèle de Bohart et Adams par AMUNDSON
- 4 - Le modèle cinétique de Walter
- 5 - Le modèle de Thomas
- 6 - Les travaux de Vermeulen et col.
- 7 - Obtention des paramètres et extrapolation des résultats

II - Les modèles "type cinétique physique"

- 1 - Introduction - Classification
- 2 - Les modèles à isotherme linéaire
 - 2.1 - Travaux de ANZELIUS et SCHUMANN
 - 2.2 - Le modèle de WICKE
 - 2.3 - Le modèle de ROSEN
 - 2.3.1 - Simplifications
 - 2.3.2 - Extensions du modèle de Rosen
- 3 - Les modèles à isotherme constituée par deux droites
 - 3.1 - Travaux de CONVERS et IKEDA
 - 3.2 - Simplifications
- 4 - Les modèles à isotherme non-linéaire
 - 4.1 - Travaux de GLUECKAUF et COATES
 - 4.2 - Le modèle de Lapidus et Rosen
- 5 - Les modèles à isotherme irréversible
 - 5.1 - Le modèle de DREW et col.
 - 5.2 - Le modèle de VERMEULEN
 - 5.3 - Le modèle de BONNETAIN
 - 5.4 - Le modèle de HALL et col.
- 6 - Conclusions

III - Les modèles basés sur la théorie des plateaux

- 1.A - Théorie de MARTIN et SYNGE
- 1.B - Traitement de MAYERS et TOMPKINS
- 2 - Travaux de MICHAELS et MOISON et col.
- 3 - Modèle de CAUDE
- 4 - Application des études de MICHAELS et MOISON à l'interprétation de quelques résultats expérimentaux
- 5 - Conclusion

2 - CONCLUSION GENERALE

* A la fin de chaque partie on présentera les figures, la nomenclature et références.

1 - INTRODUCTION GENERALE - ESSAI DE CLASSIFICATION DES MODELES

Dans le chapitre précédent, on a rappelé certaines généralités sur le comportement des colonnes d'échange d'ions, en particulier lorsqu'on considère que l'équilibre est instantané entre la solution et la résine. Dans le chapitre présent, nous nous proposons de faire une revue des modèles qui prennent en compte les effets cinétiques.

Des mises au point sur ce sujet ont été publiées antérieurement par VERMEULEN et col. [V1,V2], HELFFERICH [H1], etc... mais qui sont déjà relativement anciennes. On trouve des bibliographies et des essais de classification dans diverses thèses [C1,L1].

De nombreuses raisons justifient une mise au point plus complète et plus détaillée à l'heure actuelle :

a) les mises au point antérieures sont déjà assez anciennes et de nombreux et importants développements sont venus plus récemment jeter une lumière différente sur ce problème.

b) l'intrusion des méthodes du GENIE CHIMIQUE dans le domaine de la chromatographie a contribué à combler le fossé entre les théories de la chromatographie classique (propagation et séparation de pics plus au moins gaussiens) et celles de l'adsorption ou de l'échange d'ions à dimension industrielle (propagation de suites de fronts).

c) la diversité des techniques mathématiques employées, l'anarchie des notations, font que beaucoup d'utilisateurs potentiels de ces théories sont rebutés, et que la simple lecture des publications est un exercice pénible.

Dans cette mise au point nous nous sommes proposés plusieurs buts :

1 - essayer de faire une classification de ces modèles qui soit "opérationnelle", c'est à dire qui permette à l'utilisateur de "choisir rapidement" son modèle en fonction des processus à prendre en compte de la forme de l'isotherme, etc... de l'arsenal mathématique et des moyens de calcul à mettre en oeuvre,

2 - démystifier les techniques mathématiques de résolution utilisées par les divers auteurs, et faire apparaître une unité de traitement mathématique,

3 - faire apparaître l'unité de ces modèles, lorsque c'est possible, en montrant que la plupart s'articulent autour de quelques modèles "de base" dont ils sont des cas particuliers ou des extensions,

4 - illustrer le lien entre les théories classiques des fronts d'échange et les techniques appliquées habituellement aux seuls pics chromatographiques (fonctions de transfert, moments),

5 - illustrer l'exploitation pratique de ces modèles, en montrant comment on détermine les paramètres à partir des données expérimentales,

6 - faciliter l'utilisation de ces modèles en faisant la transposition des notations.

Nous avons réparti les différents modèles en trois grands groupes suivant la manière de poser les équations au départ.

I - MODELES "TYPE CINETIQUE CHIMIQUE"

La loi de vitesse est décrite par une équation cinétique analogue à celle de la cinétique chimique et prend différentes expressions.

II - MODELES "TYPE CINETIQUE PHYSIQUE"

Ces modèles font intervenir des processus de dispersion axiale, diffusion dans le film entourant les grains, diffusion interne et diffusion dans les pores, chaque processus ayant son mécanisme et sa loi propre et plusieurs processus peuvent être présents simultanément.

III - MODELES BASES SUR LA THEORIE DES PLATEAUX

On considère dans ce groupe la théorie classique de Martin et Synge et ses dérivés. On cherchera à comparer les opérations d'échange d'ions et de distillation sur la notion de "hauteur équivalente à un plateau théorique".

Cette classification n'est pas la seule possible et elle n'évite pas certains chevauchements des solutions. En particulier, on pourrait se baser sur la forme des solutions. Mais le choix fait ici permet de regrouper les divers modèles autour de quelques modèles de base.

On cherchera ici à développer certains aspects du calcul, ce qui aura l'inconvénient d'allourdir le texte mais l'avantage de faciliter la lecture des différentes publications dans ce domaine, souvent très pénible à cause des notations employées.

On mettra l'accent sur les modèles pour lesquels on dispose de solutions analytiques mais on parlera tant que possible des fonctions de transfert de certains systèmes à propos de l'obtention des paramètres des modèles.

BIBLIOGRAPHIE

- C1 CONVERS A.
 Adsorption des hydrocarbures en lit fixe sur tamis moléculaires
 Thèse Docteur-Ingénieur - Université de Nancy (1964)
- H1 HELFFERICH F.
 Theory of ion exchange column performance : a critical study
 Angew. Chem. Int. Ed. 1 (8), 440, (1962)
- L1 LAURENT A.
 Sorptions par tamis moléculaires en phase liquide
 Thèse Docteur Ingénieur - Université de Lyon (1966)
- V1 VERMEULEN T.
 "Séparation by adsorption methods" in
 Adv. Chem. Eng. vol. 2, 147 (1958) Academic Press
- V2 VERMEULEN T. et col.
 "Process design methods for adsorption and ion exchange" in
 Chemical Engineer's Handbook - Mc Graw Hill (1965)

I - LES MODELES TYPE "CINETIQUE CHIMIQUE"

1 - Introduction

2 - Le modèle de Bohart et Adams

3 - Généralisation du modèle de Bohart et Adams par Amundson

4 - Le modèle cinétique de Walter

5 - Le modèle de Thomas

6 - Les travaux de Vermeulen et col.

6.1 - Solution générale du problème

6.2 - Simplifications - Obtention des modèles précédents

7 - Application des modèles "cinétiques" à l'obtention des paramètres et extrapolation des résultats expérimentaux

ANNEXES

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

LES MODELES TYPE "CINETIQUE CHIMIQUE"

1 - INTRODUCTION

Sous la désignation de modèles type "cinétique chimique" on considère les modèles qui font intervenir une loi cinétique analogue aux lois de vitesse utilisées en cinétique chimique. Ce type de modèle permet d'interpréter les résultats expérimentaux mais on doit noter que la cinétique d'échange elle-même ne contrôle pas le processus (sauf les cas d'échange accompagné de complexation, etc...). On passera en revue les divers modèles de la littérature ainsi que l'utilisation de ces modèles à l'analyse et extrapolation des résultats. D'autre part, on essayera de comparer les différents types de modèles cinétiques entre eux et aux modèles faisant intervenir soit la théorie de l'équilibre, soit une loi cinétique (physique) régie par le transfert de matière.

La description mathématique du problème est constituée par :

- l'équation du bilan de matière
- une loi cinétique
- les conditions aux limites

Les hypothèses restrictives sont, pour les modèles décrits ci-dessous :

- fluide en écoulement piston
- dispersion axiale négligeable
- opération isotherme

1.1 - LE BILAN DE MATIERE

Un bilan de matière dans une tranche d'épaisseur Δz d'un lit fixe se traduit par une équation aux dérivées partielles

$$u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (1.1)$$

ou encore

$$u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1.1')$$

où

$u_i = u/\epsilon$ est la vitesse intersticielle du fluide
 c la concentration dans la phase fluide (meq/ml)
 q la concentration dans le solide en meq/ml de lit
 n la concentration dans le solide en meq/ml de solide

1.2 - LA LOI CINETIQUE

$$\text{Elle s'exprime par } \frac{\partial q}{\partial t} = \phi(c, q) \quad (1.2)$$

1.3 - LES CONDITIONS AUX LIMITES

Elles seront pour le cas de la réponse à un échelon de concentration

$$\begin{array}{lll} z = 0 & c = c_0 & \forall t \\ t = 0 & q = q_0 & \forall z \end{array} \quad (1.3)$$

2 - LE MODELE DE BOHART et ADAMS (1920)

BOHART et ADAMS [B1] ont étudié l'adsorption du chlore sur charbon actif. Le modèle utilisé considère une autre hypothèse restrictive

- accumulation négligeable dans la phase fluide $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$

Cette hypothèse est raisonnable dans le cas où le fluide est un gaz à faible concentration. Le bilan de matière devient alors :

$$u \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2.1)$$

Ces auteurs considèrent d'autre part que l'adsorption du gaz est irréversible et que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration dans le gaz et à la capacité de solide disponible. La loi cinétique s'écrit donc

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k (Q-q)c \quad (2.2)$$

avec une constante cinétique k exprimée en $\text{meq}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ml}$

Les conditions aux limites sont les conditions (1.3) avec $q_0=0$.

L'introduction des variables sans dimensions

$$F = \frac{c}{c_0} \quad y' = 1-y = 1 - \frac{q}{Q} \quad \theta = kc_0 t \quad x = \frac{k Q}{u} z$$

permet d'écrire les équations (2.1), (2.2) et (2.3) sous la forme

$$\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial y'}{\partial \theta} = 0 \quad (2.1')$$

$$\frac{\partial y'}{\partial \theta} = -F y' \quad (2.2')$$

$$\begin{aligned} \theta = 0 \quad y' &= 1 \\ x = 0 \quad F &= 1 \end{aligned} \quad (2.3')$$

L'équation (2.1') peut être mise sous la forme $\partial F / \partial x = -F y'$; la dérivation de cette équation par rapport à θ et de l'équation (2.2') par rapport à x conduit, après addition des équations résultantes, à une équation aux dérivées partielles de la forme

$$\frac{\partial^2 \ln(F/y')}{\partial x \partial \theta} = 0 \quad (2.4)$$

La solution de (2.4) avec les conditions aux limites (2.3') nous donne

$$\frac{F}{y'} = e^{\theta - x}$$

et finalement

$$\boxed{F = \frac{e^{\theta}}{e^x + e^{\theta} - 1}} \quad \text{et} \quad \boxed{y = \frac{e^{\theta} - 1}{e^{\theta} + e^x - 1}} \quad (2.5)$$

soit

$$y = F [1 - e^{-\theta}] \quad (2.6)$$

SIMPLIFICATIONS

1 - Pour θ grand l'équation (2.6) devient

$$y = F$$

qui est la condition nécessaire et suffisante de l'existence d'un front stable.

2 - Pour les valeurs de θ et x suffisamment élevées, telles que $e^{-\theta} \ll 1 + e^{-\theta}$ l'équation (2.5) devient

$$F = \frac{1}{e^{x-\theta} + 1} \quad (2.7)$$

3 - Quand $\theta < x$ et $x \rightarrow \infty$, $F \rightarrow 0$ et pour $\theta > x$ et $\theta \rightarrow \infty$, $F \rightarrow 1$ qui sont les résultats prévus par la théorie de l'équilibre [G1].

4 - La distribution de gaz dans la colonne, aux temps faibles (pour les colonnes suffisamment longues $1 \ll e^{x-\theta}$ et l'équation (2.7) devient $F = e^{-(x-\theta)}$), est

$$\ln \frac{c_0}{c} = x - \theta = \frac{kQ}{u} z - kc_0 t$$

5 - Introduisant la notation de VERMEULEN [V1]

$$N = x = \frac{kQz}{u}$$

et

$$\theta = NT \text{ (à condition d'avoir } ve \ll V)$$

l'équation (2.7) s'écrit

$$F = \frac{1}{1 + e^{-N(T-1)}}$$

3 - GENERALISATION DU MODELE DE BOHART ET ADAMS PAR AMUNDSON

AMUNDSON [A1] a repris la loi cinétique considérée par BOHART et ADAMS et il a donné la solution complète du problème, c'est à dire, sans négliger le terme d'accumulation dans la phase fluide $\partial c / \partial t$. Les conditions aux limites plus générales

$$\begin{aligned} q(z,t) &= q_0(z) & t &\leq \frac{z}{u_1} & t &\geq 0 \\ c(z,t) &= c_0(t) & z &= 0 \end{aligned}$$

associées à l'équation du bilan de matière (1) et à la loi cinétique (2.2) conduisent à la solution

$$c(z,t) = \frac{c_0(t - \frac{z}{u_1}) \exp k \int_0^{t-z/u_1} c_0(\eta) d\eta}{\exp \frac{k}{u} \int_0^z (Q - q_0(\xi)) d\xi + \exp k \int_0^{t-z/u_1} c_0(\eta) d\eta - 1} \quad t \geq \frac{z}{u_1}$$

Si on désigne le dénominateur de l'équation (3.1) par D, on a : (3.1)

$$c(z,t) = 0 - \frac{(Q - q_0(z)) \exp \frac{k}{u} \int_0^z (Q - q_0(\xi)) d\xi}{D} \quad t \geq \frac{z}{u_1}$$

Pour le cas simple

$$\begin{aligned} 0 \leq t < \frac{z}{u_1} & \quad q(z,t) = 0 \\ z = 0 & \quad c(0,t) = c_0 \end{aligned}$$

il résulte

$$F = \frac{\exp \theta'}{\exp x + \exp \theta' - 1} \quad t \geq \frac{z}{u_i} \quad (3.2)$$

$$y = 1 - \frac{\exp x}{\exp x + \exp \theta' - 1} \quad t \geq \frac{z}{u_i}$$

avec

$$\theta' = kC_0 \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$$

Dans le cas où $\partial c / \partial t = 0$ (ceci revient à négliger z/u_i) on retrouve les résultats de Bohart et Adams, puisque alors $\theta' = \theta$

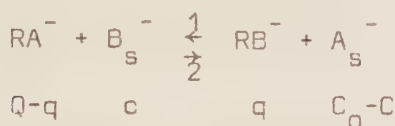
$$F = \frac{C}{C_0} = \frac{e^\theta}{e^\theta + e^x - 1} \quad (3.3)$$

et

$$y = \frac{q}{Q} = 1 - \frac{e^x}{e^x + e^\theta - 1} = \frac{e^\theta - 1}{e^x + e^\theta - 1}$$

4 - LE MODELE CINETIQUE DE WALTER (1945)

WALTER [W1] suppose que la réaction d'échange est du type



et la loi cinétique de la forme

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 C(Q - q) - k_2 q(C_0 - C) \quad (4.1)$$

Moyennant un changement de variables $\bar{V} = V - v_e$ l'équation du bilan de matière en absence de dispersion axiale (1.1') s'écrit

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{\bar{V}} + A \left(\frac{\partial q}{\partial \bar{V}} \right)_z = 0 \quad (4.2)$$

comme on le montre par un calcul analogue à celui de l'annexe 1.

La loi cinétique peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial q}{\partial t} = U \frac{\partial q}{\partial \bar{V}} = k_1 C(Q - q) - k_2 q(C_0 - C) \quad (4.1')$$

où U est le débit de fluide en $ml \text{ sec}^{-1}$.

Les conditions aux limites du problème sont les suivantes

$$\bar{V} = 0 \quad q = 0$$

$$z=0, C=C_0 \text{ et on tire de (4.1)} \quad (4.3)$$

$$q = Q \left[1 - \exp - \frac{k_1 C_0 \bar{V}}{U} \right]$$

En plus la conservation de matière se traduit par

$$\int_0^\infty q \, dv = C_0 \bar{V}$$

Dans deux cas particuliers, ce modèle conduit à des solutions analytiques simples :

$$A - k_2 = 0$$

Dans ce cas la loi cinétique prend la forme de l'équation (2.2) et on retrouve la solution de AMUNDSON (équation 3.2)

$$F = \frac{e^{\theta'}}{e^{\theta'} + e^x - 1} \quad (4.4)$$

avec

$$\theta' = \frac{k_1 C_0}{U} \bar{V} \quad \text{et} \quad x = \frac{k_1 Q A}{U} z$$

$$B - k_1 = k_z$$

L'élimination de c entre les équations (4.1') et (4.2') conduit dans ce cas à une équation aux dérivées partielles, hyperbolique

$$\frac{\partial y}{\partial \theta'} + \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial \theta'} = 0 \quad (4.5)$$

dont la solution est (annexe 2)

$$y = e^{-x} \int_0^{\theta'} e^{-\tau} I_0(2\sqrt{x\tau}) d\tau = 1 - J(\theta', x) \quad (4.6)$$

où I_0 est la fonction de Bessel modifiée de 1ère espèce et d'ordre zéro définie par [J1]

$$I_0(2\sqrt{x\tau}) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(x\tau)^i}{(i!)^2}$$

Pour les grandes valeurs de x on trouve l'expression asymptotique

$$y = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{\theta'} - \sqrt{x}) \quad (4.7)$$

on introduisant la notation de VERMEULEN [V1] :

$$y = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{NT} - \sqrt{N}) \quad (4.7')$$

avec

$$N \equiv x \quad \text{et} \quad NT \equiv \theta'$$

5 - LE MODELE DE THOMAS (1944,1948)

THOMAS [T1,T2] est à l'origine des travaux les plus généraux dans ce domaine et appliqués par la suite à l'interprétation des fronts d'échange. Les équations de départ, sont comme dans les cas précédents; l'équation de bilan de matière (1.1') couplée à une loi de vitesse

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \phi(c, q) \quad (5.1)$$

et les conditions aux limites (1.3) avec $q_0=0$.

THOMAS a considéré plusieurs formes pour la loi de vitesse, à savoir :

$$1. \quad \frac{\partial q}{\partial t} = k_1 c(Q-q) - k_2 q(C_0 - c)$$

soit une isotherme d'équilibre correspondant à la loi d'action de masse, et qui est la forme générale considérée par WALTER

$$2. \quad \frac{\partial q}{\partial t} = k_1 c(Q-q) - k_2 q$$

soit à l'équilibre $q = \frac{k_1 Qc}{k_2 + k_1 c}$ ou $q = \frac{kQc}{1+kc}$ (isotherme de Langmuir) avec $k = \frac{k_1}{k_2}$

$$3. \quad \frac{\partial q}{\partial t} = k_1 Qc - k_2 q$$

correspondant à une isotherme linéaire $q = kQc$

Moyennant les changements de variable

$$\bar{x} = \frac{z}{u_i} \quad \text{et} \quad \bar{\theta} = \varepsilon \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$$

les équations (1.1') et (5.1) donnent

$$\frac{\partial c}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial q}{\partial \bar{\theta}} = 0 \tag{5.2}$$

Il existe une différentielle exacte $df = c d\bar{\theta} - q d\bar{x}$ telle que

$$c = \frac{\partial f}{\partial \bar{\theta}} \quad \text{et} \quad q = - \frac{\partial f}{\partial \bar{x}}$$

d'où l'équation hyperbolique

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \bar{x} \partial \bar{\theta}} + A_i \frac{\partial f}{\partial \bar{x}} + B_i \frac{\partial f}{\partial \bar{\theta}} + C_i \frac{\partial f}{\partial \bar{x}} \frac{\partial f}{\partial \bar{\theta}} = 0 \tag{5.3}^*$$

où l'indice i se réfère à chaque loi de vitesse considéré ci-dessus.

Les valeurs des coefficients A_i, B_i, C_i correspondantes à chaque loi de vitesse sont rassemblées dans le tableau 1.

Loi de vitesse i	A_i	B_i	C_i
1	$k_2 C_0 / \varepsilon$	$k_1 Q / \varepsilon$	$k_1 - k_2 / \varepsilon$
2	k_2 / ε	$k_1 Q / \varepsilon$	k_1 / ε
3	k_2 / ε	$k_1 Q / \varepsilon$	0

Le changement de variable

$$C_i f = \ln \{ e^{-(B_i \bar{x} + A_i \bar{\theta})} \phi(\bar{x}, \bar{\theta}) \} \quad \text{pour } i = 1, 2$$

* Note - Cette équation pour le cas de la loi de vitesse 1 prend la forme :

$$\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial N \partial NT} + \frac{\partial \bar{F}}{\partial NT} + r \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} + (1-r) \frac{\partial \bar{F}}{\partial N} \frac{\partial \bar{F}}{\partial NT} = 0$$

si on utilise la notation de VERMEULEN [L1] en posant

$$NT = \frac{k_1 C_0}{\varepsilon} \bar{\theta} \quad N = \frac{k_1 Q}{\varepsilon} \bar{x} \quad \bar{F} = \frac{k_1}{\varepsilon} f \quad r = \frac{k_2}{k_1}$$

et
$$f = \ln \{ e^{-(B_1 \bar{x} + A_1 \bar{\theta})} \} \psi(\bar{x}, \bar{\theta}) \quad \text{pour } i = 3$$

conduit à une équation hyperbolique

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{x} \partial \bar{\theta}} &= A_i B_i \phi & i &= 1, 2 \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \bar{x} \partial \bar{\theta}} &= A_3 B_3 \psi \end{aligned} \quad (5.4)$$

avec les conditions aux limites correspondantes aux deux étapes d'un cycle

- SATURATION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 0 & \bar{\theta} &\geq 0 & C &= C_0 \\ \bar{x} &\geq 0 & \bar{\theta} &= 0 & q &= 0 \end{aligned}$$

- ELUTION

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 0 & \bar{\theta} &\geq 0 & C &= 0 \\ \bar{x} &\geq 0 & \bar{\theta} &= 0 & q &= Q \end{aligned}$$

Les solutions de (5.4) seront une combinaison linéaire des fonctions que vérifient (5.3) à savoir :

$$e^{\bar{x} + \bar{\theta}}, I_0(2\sqrt{\bar{x}\bar{\theta}}), \Phi(\bar{x}, \bar{\theta}) = e^{\bar{x}} \int_0^{\bar{x}} e^{-\tau} I_0(2\sqrt{\bar{\theta}\tau}) d\tau$$

et sont rassemblées dans le tableau suivant :

CAS 1

Saturation

$$F = \frac{C}{C_0} = \frac{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x}\bar{\theta}}) + \Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x}\bar{\theta}}) + \Phi(B_1 \bar{x}, A_1 \bar{\theta}) + \Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})} \quad (5.5)$$

$$y = \frac{q}{Q} = \frac{\Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x}\bar{\theta}}) + \Phi(B_1 \bar{x}, A_1 \bar{\theta}) + \Phi(\alpha_1 \bar{\theta}, \beta_1 \bar{x})}$$

où

$$\alpha_1 = \frac{k_1 C_0}{\epsilon} \quad \beta_1 = \frac{k_2 Q}{\epsilon} \quad \alpha_1 \beta_1 = A_1 B_1$$

Elution

$$\begin{aligned} F &= \frac{\Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x}\bar{\theta}}) + \Phi(A_1 \bar{\theta}, B_1 \bar{x}) + \Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})} \\ y &= \frac{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x}\bar{\theta}}) + \Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})}{I_0(2\sqrt{A_1 B_1 \bar{x}\bar{\theta}}) + \Phi(A_1 \bar{\theta}, B_1 \bar{x}) + \Phi(\beta_1 \bar{x}, \alpha_1 \bar{\theta})} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Si on tient compte des relations

$A_1 \bar{\theta} = k_2 w = r NT$	$B_1 \bar{x} = k_1 s = N$
$\alpha_1 \bar{\theta} = k_1 w = NT$	$\beta_1 \bar{x} = k_2 s = rN$
$T = w/s$	

$$\text{où } w = C_0 \left(t - \frac{z}{u_1} \right) = \frac{C_0}{\epsilon} \bar{\theta} \quad \text{et} \quad s = \frac{z}{u_1} \frac{Q}{\epsilon} = \frac{Q\bar{x}}{\epsilon}$$

on peut écrire les solutions (5.5) et (5.6) en fonction de k_1 , k_2 , w et s [T2] ou, introduisant la notation de Vermeulen et compte tenu des relations (9) et (11) de l'annexe 3

$$F = \frac{J(rN, NT)}{J(rN, NT) + e^{N(r-1)(T-1)} [1 - J(N, rNT)]} = \frac{J(rN, NT)}{D} \quad (5.5')$$

$$y = \frac{1 - J(NT, rN)}{D}$$

CAS 2

On obtient les solutions pour ce cas particulier en remplaçant dans les équations (5.5) et (5.6)

$$\begin{array}{lcl} A_1 & \text{par} & A_2 \\ B_1 & " & B_2 \\ \alpha_1 & " & \alpha_2 \\ \beta_1 & " & \beta_2 \end{array}$$

$$\text{où } \alpha_2 = \frac{k_1 C_0 + k_2}{\epsilon} \quad \beta_2 = \frac{1}{\epsilon} \frac{k_1 k_2 Q}{k_1 C_0 + k_2}$$

On aura les relations

$$\alpha_2 \bar{\theta} = \left(k_1 + \frac{k_2}{C_0} \right) w = \frac{NT}{1-r_A}$$

$$\beta_2 \bar{x} = \frac{k_1 k_2}{k_1 C_0 + k_2} s = r_A N$$

$$A_2 \bar{\theta} = \frac{r_A}{1-r_A} NT$$

$$B_2 \bar{x} = k_1 s = N$$

qui permettent d'écrire les solutions dans la notation de Vermeulen.

CAS 3

Saturation

$$F = e^{-(B_3 \bar{x} + A_3 \bar{\theta})} \{ I_0 (2\sqrt{A_3 B_3 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(A_3 \bar{\theta}, B_3 \bar{x}) \} \quad (5.7)$$

$$y = e^{-(B_3 \bar{x} + A_3 \bar{\theta})} \Phi(A_3 \bar{\theta}, B_3 \bar{x})$$

Elution

$$F = e^{-(B_3 \bar{x} + A_3 \bar{\theta})} \Phi(B_3 \bar{x}, A_3 \bar{\theta})$$

(5.8)

$$y = e^{-(B_3 \bar{x} + A_3 \bar{\theta})} \{ I_0 (2\sqrt{A_3 B_3 \bar{x} \bar{\theta}}) + \Phi(B_3 \bar{x}, A_3 \bar{\theta}) \}$$

Il apparait que si $k_1 C_0 \ll k_2$ on a $\alpha_2 = A_3$ et $\beta_2 = B_3$ et la solution du cas 2 devient la solution du cas 3, compte tenu de la relation (1) de l'annexe 3.

Les cas désignés 2 et 3 du modèle de Thomas ont été considérés par AMUNDSON [A2] en relation avec l'étude de l'adsorption. Les solutions présentées sont semblables mais obtenues par utilisation de la transformation de Laplace.

6 - TRAVAUX DE VERMEULEN

6.1 - SOLUTION GENERALE

VERMEULEN et col. [V2,V3] ont traité de la même façon l'opération d'échange d'ions (isotherme suivant une loi d'action de masse) et l'adsorption avec isotherme de Langmuir en faisant un choix judicieux des paramètres. Ils ont réussi en plus à remplacer la solution de Thomas à 4 paramètres par une autre à 3 paramètres.

En effet, les lois cinétiques correspondantes à l'échange d'ions monovalents et à l'adsorption (Langmuir) sont respectivement :

$$\begin{aligned} \frac{dq^E}{dt} &= k_1 \left\{ c(Q-q) - \frac{1}{k^E} q(C^0 - c) \right\} & \text{où } k^E &= \frac{k_1}{k_2} \\ \frac{dq^A}{dt} &= k_1 \left\{ c(Q-q) - \frac{1}{k^A} q \right\} & \text{où } k^A &= \frac{k_1}{k_2} \end{aligned} \quad (6.1)$$

Si on remarque au passage que pour l'échange d'ions $Q=q_\infty$ et pour l'adsorption

$$q_\infty = \frac{k^A C_0 Q}{1 + k^A C_0}$$

et que l'on peut définir pour les deux opérations

$r^E = \frac{1}{k^E}$	$r^A = \frac{1}{1 + k^A C_0}$
$\tau^E = k_1 C_0 \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$	$\tau^A = k_1 \left(\frac{1}{k^A} + C_0 \right) \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$

la loi cinétique s'écrit pour les deux opérations unitaires

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \tau} \right)_z = F(1-y) - ry(1-F) \quad \text{avec } F = \frac{c}{C_0} \quad y = \frac{q}{q_\infty} \quad (6.2)$$

L'introduction des variables sans dimensions

$$N = k_R \frac{z}{u_i} \quad \text{nombre d'unités de transfert}$$

$$T = \frac{C_0(V - v\epsilon)}{q_\infty V} \quad \text{paramètre de percolation}$$

$$NT = \frac{k_R \epsilon C_0}{q_\infty} \frac{V - v\epsilon}{U} = \frac{k_R \epsilon C_0}{q_\infty} \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$$

où

$$k_R = \frac{k_1 Q}{\epsilon}$$

permet d'écrire l'équation de bilan sous la forme (annexe 1)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{NT} + \left(\frac{\partial y}{\partial NT} \right)_N = 0 \quad (6.3)$$

La solution du problème défini par les équations (6.3) et (6.2) qui peut s'écrire sous la forme $(\partial y / \partial NT)_N = F(1-y) - ry(1-F)$ avec les conditions aux limites

$$\begin{aligned} N &= 0 & F &= 1 \\ NT &= 0 & y &= 0 \end{aligned}$$

est celle de Thomas (équation (5.5'))

$$F = \frac{C}{C_0} = \frac{J(rN, NT)}{J(rN, NT) + e^{(r-1)N(T-1)} \{1 - J(N, rNT)\}} \quad (6.4)$$

$$y = \frac{q}{q_\infty} = \frac{1 - J(NT, rN)}{J(rN, NT) + e^{(r-1)N(T-1)} \{1 - J(N, rNT)\}}$$

On présente sur la figure 1 cette solution pour deux cas particuliers $r=0$ et $r=0.5$.

La fonction J , dont les propriétés sont citées dans l'annexe 3, a été introduite par ANZELIUS [A3], SCHUMANN [S1] et FURNAS [F1] à propos d'un problème de transfert de chaleur en lit fixe et est graphiquée sur la figure 2.

6.2 - SIMPLIFICATIONS

1)- $r = 0$

Si on fait $r=0$ dans l'équation (6.4), compte tenu des propriétés (12) et (13) de la fonction J (annexe 3) on trouve :

$$F = \frac{e^{NT}}{e^{NT} + e^N - 1} \quad (6.5)$$

qui est la solution (2.5) du modèle de Bohart et Adams.

2)- $r = 1$

C'est le cas correspondant à une isotherme linéaire ; la loi cinétique devient :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial NT}\right)_N = F - y$$

et la solution du problème est (figure 2)

$$F = J(N, NT) \text{ et } y = 1 - J(NT, N) \quad (6.6)$$

que l'on déduit des équations (6.4) et qui est la solution (4.6) de WALTER [W1].

En particulier pour les grandes valeurs de N et NT l'expression (15) de l'annexe (3) permet d'écrire :

$$F = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{NT} - \sqrt{N}) \quad (6.7)$$

qui est la solution (4.7) de Walter et de KLINKENBERG [K1].

3)- L'expression asymptotique de $J(x, y)$ due à ONSAGER (éq. 15 de l'annexe 3) permet d'écrire la solution générale (6.4) sous la forme :

$$\frac{C_0}{C} - 1 = \frac{\sqrt{\pi} [\operatorname{erfc}(\sqrt{rNT} - \sqrt{N}) e^{(\sqrt{rNT} - \sqrt{N})^2} - \frac{1}{\sqrt{rNT} + \frac{1}{4}\sqrt{rN^2T}}]}{\sqrt{\pi} [\operatorname{erfc}(\sqrt{rN} - \sqrt{NT}) e^{(\sqrt{rN} - \sqrt{NT})^2} + \frac{1}{\sqrt{NT} + \frac{1}{4}\sqrt{rN^2T}}]} \quad (6.8)$$

3a)- Si $r \rightarrow 0$ et N et NT suffisamment grands pour que les expressions (17) et (18) de l'annexe 3 soient valables, on a (figure 3)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{N(r-1)(T-1)}} \quad (6.9)$$

et pour le cas de $r=0$ (figure 4)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{-N(T-1)}} \quad (6.10)$$

qui est l'expression (2.7) de Bohart et Adams.

3b)- Si r suffisamment grand pour que les expressions (17) et (18) de l'annexe (3) soient applicables, l'utilisation de l'expression (16) de la même annexe permet d'obtenir à partir de l'équation (6.8) les résultats :

$$F = \frac{C}{C_0} = \frac{\sqrt{\frac{r}{T}} - r}{1-r} \quad (6.11)$$

et

$$y = \frac{q}{q_\infty} = \frac{\sqrt{rT}-1}{r-1}$$

qui sont les résultats prévus par la théorie de l'équilibre d'après WALTER [W2], TONDEUR [T3], etc.... La figure 5 montre l'allure des courbes représentatives de l'équation (6.11).

Conclusion : Moyennant les définitions judicieuses des paramètres, données par VERMEULEN, la solution générale de Thomas contient donc, comme cas particuliers, toutes les solutions antérieures, aussi bien pour l'adsorption que pour l'échange d'ions.

7 - OBTENTION DES PARAMETRES ET EXTRAPOLATION DES RESULTATS

En pratique une opération d'adsorption ou d'échange d'ions est arrêtée quand la concentration à la sortie de la colonne atteint une certaine valeur, fixée en fonction des objectifs désirés. On l'appelle "point de perçage" et le temps correspondant "temps de perçage". Il est intéressant d'étudier l'influence des différents paramètres (débit, longueur de la colonne, taille des particules, concentration totale).

7.1 - DANBY et col. [D1] ont étudié l'influence de ces paramètres dans le cas où l'adsorption se fait de façon irréversible suivant une loi cinétique du 1er ordre de constante k . En effet, le temps de contact entre le fluide et le solide après le temps de formation du front sera :

$$(z - \frac{C_0 u}{q_\infty} t) / u$$

soit une vitesse de saturation $C_0 u / Q_\infty$

Alors la concentration à la sortie de la colonne s'écrira

$$C = C_0 \exp - k_1 \frac{L}{u} \exp k_1 \frac{C_0}{q_\infty} t$$

a) Influence de la longueur de la colonne

Si on définit une concentration de perçage c^* et le temps correspondant t^* , on montre que :

$$t^* = \frac{Q_{\infty}}{C_0 u} [L - L_c] \quad (7.1)$$

L_c étant une "longueur critique" de la colonne pour laquelle la concentration dans l'effluent est c^* pour $t=0$. On reconnaît dans l'expression (7.1) l'équation de MECKLENBURG (1925)

b) Influence du débit

Si u_c est la "vitesse critique" pour laquelle l'effluent présente une concentration c^* à $t=0$, il en résulte :

$$t^* = \frac{L Q_{\infty}}{C_0} \left[\frac{1}{u} - \frac{1}{u_c} \right] \quad (7.2)$$

7.2 - On peut faire la même analyse en utilisant du modèle de Bohart et Adams. On a :

$$F = \frac{C}{C_0} = \frac{e^{\theta}}{e^x + e^{\theta} - 1} = \frac{e^{k C_0 t}}{e^{k C_0 t} - 1 + e^{k Q_{\infty} / u z}}$$

d'où

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = -k C_0 t + \ln \left(e^{k Q_{\infty} z / u} - 1 \right)$$

La pente de la droite $\ln C_0/C = \phi(t)$ donne la constante cinétique ; ceci est vrai pour le début de l'histoire de concentrations.

a) Influence de la longueur de la colonne

Des calculs très simples conduisent à une variation linéaire du temps de perçage en fonction de la longueur de la colonne.

$$t^* = \frac{Q_{\infty}}{C_0 u} [L - L'_c] \quad (7.3)$$

où

$$L'_c = \frac{C_0 u}{Q_{\infty}} t_0 = \frac{u}{k Q_{\infty}} \ln \left(\frac{C_0}{c^*} - 1 \right)$$

b) Influence du débit

Il faut considérer deux cas différents :

b1 - k indépendant du débit

b2 - $k = g(u)$

b1. Si k est indépendant du débit on montre que

$$t^* = \frac{Q L}{C_0} \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u'_c} \right) \quad (7.4)$$

avec

$$u'_c = \frac{Q k L}{\ln \left(\frac{C_0}{c^*} - 1 \right)}$$

c'est à dire, le temps de perçage est inversement proportionnel au débit.

Si U est le débit volumique et A la section de la colonne $U = uA$, cherchons une relation entre L'_c et u'_c ; à partir de (7.3') on a :

$$t^* + t_0 = \frac{Q}{C_0 U} L = \frac{Q L A}{C_0 U} = \frac{Q}{C_0 U} V_L \quad (7.5)$$

L'équation (7.5) montre que le temps de perçage t^* est fonction du volume d'adsorbant V_L et indépendant du rapport L/A , c'est à dire, ne dépend pas de la géométrie de la colonne.

b2. k dépend du débit

Si la loi cinétique est celle d'un transfert dans le film, on écrit avec Nernst

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k (c - c^*)$$

et quand c^* est faible on retrouve les résultats de Bohart et Adams. Toutefois, ici k est une fonction du débit; en effet :

$$k = \frac{D}{\delta} \quad \text{et} \quad \delta = \left(\frac{\delta_R}{u} \right)^n \quad \delta_R \text{ et } n \text{ constantes}$$

d'où

$$k = k_0 u^n \quad (n \approx 0,5)$$

et

$$t^* = \frac{QL}{C_0} \left[\frac{1}{u} - \frac{\ln\left(\frac{C_0}{c^*} - 1\right)}{Q_0 k_0 u^n} \right]$$

c) Influence de la concentration initiale

Pour les cas où

$$\frac{k Q_0 L}{u} \gg \ln \frac{C_0}{c^*}$$

le temps de perçage est inversement proportionnel à C_0 , puisque

$$t^* = \frac{1}{K C_0} \left\{ \frac{k Q L}{u} - \ln \frac{C_0}{c^*} \right\}$$

7.3 - A titre d'exemple on montre l'utilisation du modèle de Vermeulen pour l'obtention du paramètre N . La courbe expérimentale est une courbe de régénération d'une colonne RCa^{++} par une solution de $NaCl$ à 2N (J.A. DODDS) effectué à un débit de 10.4 ml/min. La colonne a une capacité d'environ 210 meq et un diamètre de 2.6 cm.

Sur la figure 6 on porte sur un papier probabilité $\log \frac{C}{C_0}$ en fonction de T . On cherche à déterminer r et N . On trouve un bon accord pour $r=5$ et $N=20$. La valeur $r=5$ est bien celle obtenue expérimentalement pour un front dispersif Na/Ca à 2N.

ANNEXE 1

NOTA SUR L'EQUATION DE BILAN DE MATIERE

Considérons l'équation du bilan de matière

$$u_i \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t + \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0$$

On veut exprimer cette équation en termes de deux variables indépendantes N et NT.

Pour cela écrivons

$$\begin{aligned} dc &= \left(\frac{\partial c}{\partial N} \right)_{NT} dN + \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N d(NT) = \\ &= \left(\frac{\partial c}{\partial N} \right)_{NT} \left(\frac{\partial N}{\partial z} \right)_t dz + \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N \left[\left(\frac{\partial NT}{\partial z} \right)_t dz + \left(\frac{\partial NT}{\partial t} \right)_z dt \right] \end{aligned}$$

D'autre part

$$\left(\frac{\partial N}{\partial z} \right)_t = \frac{k_R}{u_i} \quad \left(\frac{\partial NT}{\partial z} \right)_t = - \frac{k_R \epsilon C_0}{q_\infty u_i} \quad \left(\frac{\partial NT}{\partial t} \right)_z = \frac{k_R \epsilon C_0}{q_\infty}$$

Il en résulte

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z = \frac{k_R \epsilon C_0}{q_\infty} \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t = \frac{k_R}{u_i} \left(\frac{\partial c}{\partial N} \right)_{NT} - \frac{k_R \epsilon C_0}{q_\infty u_i} \left(\frac{\partial c}{\partial NT} \right)_N$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = \frac{k_R \epsilon C_0}{q_\infty} \left(\frac{\partial q}{\partial NT} \right)_N$$

et l'équation de bilan devient

$$\left(\frac{\partial c}{\partial N} \right)_{NT} + \frac{C_0}{q_\infty} \frac{\partial q}{(\partial NT)_N} = 0$$

et si $F = \frac{C}{C_0}$ et $y = \frac{q}{q_\infty}$ on a

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{NT} + \left(\frac{\partial y}{\partial NT} \right)_N = 0$$

ANNEXE 2

RESOLUTION DE L'EQUATION (4.6)

Considérons l'équation (4.6) moyennant un changement de variable

$$y = e^{-\theta' - x} \phi(\theta', x) \quad (1)$$

on aboutit à

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta' \partial x} - \phi = 0 \quad (2)$$

La transformée de Laplace de l'équation précédente est :

$$s \frac{d\bar{\phi}}{dx} - \bar{\phi} = 0 \quad (3)$$

Si on tient compte de la condition limite (4.3)

$$x = 0 \quad y = 1 - e^{-\theta'}$$

on tire de (1)

$$\phi(\theta', 0) = e^{\theta'} - 1$$

et

$$\phi(s, 0) = \frac{1}{s(s-1)}$$

La solution de l'équation différentielle (3), homogène, linéaire, du 1er ordre, est :

$$\bar{\phi}(s, x) = \frac{e^{x/s}}{s(s-1)}$$

On cherche $\phi(\theta', x) = L^{-1} \bar{\phi}(s, x)$; or

$$L^{-1} \bar{\phi}(s, x) = L^{-1} [\bar{\phi}_1(s, x) \cdot \bar{\phi}_2(s, x)]$$

$$\text{si} \quad \bar{\phi}_1(s, x) = \frac{e^{x/s}}{s} \quad \text{et} \quad \bar{\phi}_2(s, x) = \frac{1}{s-1}$$

$$\text{avec} \quad \phi_1(\theta', x) = I_0(2\sqrt{x\theta'}) \quad \text{et} \quad \phi_2(\theta', x) = e^{\theta'}$$

Le théorème de convolution, parfois appelé de Duhamel, nous indique que

$$L[\phi_1(\theta')] \cdot L[\phi_2(\theta')] = L\left[\int_0^{\theta'} \phi_1(\tau) \phi_2(\theta' - \tau) d\tau\right]$$

et comme on a

$$L[\phi_1(\theta')] \cdot L[\phi_2(\theta')] = \bar{\phi}(s, x)$$

la transformation inverse donne finalement

$$\phi(\theta', x) = L^{-1} \frac{e^{x/s}}{s(s-1)} = \int_0^{\theta'} e^{\theta' - \tau} I_0(2\sqrt{x\tau}) d\tau$$

et

$$y = e^{-x} \int_0^{\theta'} e^{-\tau} I_0(2\sqrt{x\tau}) d\tau$$

ANNEXE 3

3.1 - PROPRIETES DE LA FONCTION Φ

$$\Phi(u,v) + \Phi(v,u) = e^{u+v} - I_0(2\sqrt{uv}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Phi(u,v)}{\partial u} = \Phi(u,v) + I_0(2\sqrt{uv}) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \Phi(u,v)}{\partial v} = \Phi(u,v) - \frac{\partial}{\partial v} I_0(2\sqrt{uv}) \quad (3)$$

$$\Phi(0,v) = 0 \quad (4)$$

$$\Phi(u,0) = e^u - 1 \quad (5)$$

$$\lim_{u \rightarrow \infty} e^{-(u+v)} \Phi(u,v) = 1 \quad (6)$$

$$\Phi(u,v) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\sqrt{v}-\sqrt{u}) e^{u+v} - \frac{\sqrt{u/v}}{1+\sqrt{u/v}} I_0(2\sqrt{u,v}) \quad (7)$$

3.2 - PROPRIETES DE LA FONCTION J

$$J(x,y) = 1 - \int_0^x e^{-y-\xi} I_0(x\sqrt{y\xi}) d\xi \quad (8)$$

$$J(x,y) = 1 - e^{-y-x} \Phi(x,y) \quad (9)$$

$$J(x,y) = 1 - g(\sqrt{x}, \sqrt{y}) \quad \text{où } g(x,y) \text{ est une fonction introduite par BRINCKLEY} \quad (10)$$

$$1 - J(x,y) = J(y,x) - e^{-y-x} I_0(2\sqrt{xy}) \quad (11)$$

$$J(0,y) = 1 \quad (12)$$

$$J(x,0) = e^{-x} \quad (13)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} J(x,y) = 0 \quad \lim_{y \rightarrow \infty} J(x,y) = 1 \quad (14)$$

SIMPLIFICATIONS

$$\sqrt{xy} \geq 6$$

$$J(x,y) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc}(\sqrt{x}-\sqrt{y}) + \frac{e^{-(\sqrt{x}-\sqrt{y})^2}}{\sqrt{\pi}[\sqrt{y} + \sqrt{xy}]} \right] \quad (15)$$

Pour x grand $[C1]$

$$\operatorname{erfc} x \approx \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi} x} \quad (16)$$

Alors si :

$$\sqrt{a} - \sqrt{b} > 7$$

$$\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\sqrt{a}-\sqrt{b}) e^{(\sqrt{a}-\sqrt{b})^2} = \frac{1}{\sqrt{a}-\sqrt{b}} \quad (17)$$

$$\sqrt{a}-\sqrt{b} < -7$$

$$\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\sqrt{a}-\sqrt{b}) e^{(\sqrt{a}-\sqrt{b})^2} = 2\sqrt{\pi} e^{(\sqrt{a}-\sqrt{b})^2} \quad (18)$$

BIBLIOGRAPHIE

- A1 AMUNDSON N.
A note on the mathematics of adsorption in beds I
J. Phys. and Coll. Chem. 52, 1153 (1948)
- A2 AMUNDSON N.
Mathematics of adsorption in beds II
J. Phys. and Coll. Chem. 54, 812 (1950)
- A3 ANZELIUS A.
Über Erwärmung vermittelt durchströmender Medien
Angew. Math. Mech. 6, 291 (1926)
- B1 BOHART G. et ADAMS E.
Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine
J. Am. Chem. Soc. 42, 523 (1920)
- C1 CARSLAW H. et JAEGER J.
Conduction of heat in solids
Oxford University Press (1959)
- D1 DANBY C. et col.
The Kinetics of absorption of gases from an air stream by granular reagents - J. Chem. Soc., '918' (1946)
- F1 FURNAS C.
Heat transfer from a gas stream to a bed of broken solids
Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 24, 142 (1930)
- G1 GOLDSTEIN S.
On the mathematics of exchange processes in fixed columns II
Proc. Royal Soc. A 29, 171 (1953)
- J1 JENSON V. et JEFFREYS G.
Mathematical methods in chemical engineering
Academic Press (1963)
- K1 KLINKENBERG A.
Numerical evaluation of equation describing transient heat and mass transfer in packed solids
Ind. Eng. Chem. 40 (10), 1992 (1948)
- L1 LE MAGUER M.
Operation cyclique des colonnes d'adsorption et échangeuses d'ions à lit fixe - M. Sc. Thesis, University of Berkeley (1967)
- S1 SCHUMANN
Heat transfer a liquid flowing through a porous prism
J. Franklin Institute 208, 405 (1929)
- T1 THOMAS H.C.
Heterogeneous ion exchange in a flowing system
J. Am. Chem. Soc. 66, 1664 (1944)

- T2 THOMAS H.C.
Chromatography : a problem in Kinetics
Ann. N.Y. Acad. Sci. 49, 161 (1948)
- T3 TONDEUR D.
Théorie des colonnes d'échange d'ions
Thèse, Université de Nancy (1969)
- V1 VERMEULEN T.
"Separation by adsorption methods"
in Adv. Chem. Eng., vol. 2, 147 (1958) Academic Press
- V2 VERMEULEN T. et HIESTER N.
"Saturation performance of ion exchange and adsorption columns"
Chem. Eng. Prog. 48 (10), 505 (1952)
- V3 VERMEULEN T. et NELSON R.
"Interpretation and correlation of ion exchange column performance
under non linear equilibria"
A.I.Ch.E. Journal 2 (3) 401 (1956)
- W1 WALTER J.E.
Rate dependant chromatographic adsorption
J. of Chemical Physics 13 (8) 332 (1945)
- W2 WALTER J.
"Multiple adsorption from solutions"
The Journal of Chemical Physics 13 (6) 229 (1945)

NOMENCLATURE

- A section de la colonne (cm^2)
 A_i coefficients dans les équations (5.4)
 B_i coefficients dans les équations (5.4)
 C_i coefficients dans les équations (5.4)
 C concentration dans la phase fluide (meq/ml^{-1})
 C_0 concentration à l'entrée de la colonne
 $\text{erf } x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$ fonction erreur
 $\text{erfc } x = 1 - \text{erf } x$
 F variable sans dimensions $F = C/C_0$
 I_0 fonction de Bessel modifiée de 1ère espèce et d'ordre 0 $I_0(x) = J_0(ix)$
 J_0 fonction de Bessel de 1ère espèce et d'ordre 0
 J fonction définie dans l'annexe 3
 K constante d'équilibre $K = k_1/k_2$
 k constante cinétique ($\text{meq}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ml}$)
 k_1, k_2 constantes cinétiques
 n concentration dans le solide (meq/ml de solide)
 N variable sans dimensions $N = KQ/u z$
 $NT = KC_0(t - z/u_1)$
 q concentration dans la résine (meq/ml de lit)
 q_0 concentration initiale dans le solide
 q_{∞} concentration dans le solide en équilibre avec une solution de concentration C_0
 Q capacité du solide ou concentration maximale dans le solide (meq/ml^{-1})
 r paramètre d'équilibre
 $r_E = 1/K_E$ $r_A = 1/(1 + K^A C_0)$
 u vitesse en fût vide (cm sec^{-1})
 u_1 vitesse intersticielle du fluide (cm sec^{-1}) $u_1 = u/\epsilon$
 U débit de fluide (ml sec^{-1})
 v volume de lit correspondant à l'abscisse z (ml)
 V volume de solution passé dans la colonne (ml)
 $\bar{V} = V - v_{\epsilon}$ en ml
 T paramètre de percolation $T = C_0(V - v_{\epsilon})/Qv$
 t temps (sec)
 $x = KQ/u z$ sans dimensions
 $\bar{x} = z/u_1$ (sec)

z abscisse au long de la colonne (cm)

y variable sans dimensions $y=q/q_{\infty}$

$y' = 1-y$

Lettres grecques

α_i coefficients définis dans les équations (5.5)

ϵ porosité

τ variable muette

$\tau_E = K_1 C_0 (t-z/u_1)$ sans dimensions

$\tau_A = K_1 (C_0 + 1/K_A) (t-z/u_1)$

θ variable sans dimensions $\theta = K C_0 t$

$\theta' = NT = K C_0 (t-z/u_1)$ variable sans dimensions

$\bar{\theta} = \epsilon (t-z/u_1)$ (sec)

Φ fonction définie dans l'annexe 3

II - LES MODELES TYPE "CINETIQUE PHYSIQUE"

1 - Introduction - Essai de classification

2 - Les modèles à isotherme d'équilibre linéaire

2.1 - Les travaux de ANZELIUS et SCHUMANN (transfert dans le film)

2.2 - Le modèle de WICKE (dispersion axiale)

2.3 - Le modèle de ROSEN (diffusion interne+diffusion externe)

2.3.1 - Simplifications

2.3.2 - Extensions du modèle de ROSEN

A - Modèles de BABCOCK et col. et KAWAZDE et col.
(considération de la dispersion axiale)

B - Modèles de MASSALDI et col. et MASAMUNE et col.
(considération d'une cinétique d'adsorption)

3 - Les modèles à isotherme constituée par deux droites
(dispersion axiale, diffusion interne et externe)

Travaux de CONVERS et IKEDA et col.

Simplifications - Cas d'une isotherme irréversible et diffusion interne

4 - Les modèles à isotherme non-linéaire

4.1 - Travaux de GLUECKAUF et COATES

4.2 - Travaux de LAPIDUS et ROSEN

5 - Les modèles à isotherme irréversible

5.1 - Le modèle de DREW et col. (1944) - Cinétique de transfert dans le film

5.2 - Le modèle de VERMEULEN (1953) - Diffusion interne

5.3 - Le modèle de BONNETAIN (1972) - Diffusion interne et dispersion axiale

5.4 - Le modèle de HALL et col. (1966)

6 - Conclusions

LES MODELES TYPE "CINETIQUE PHYSIQUE"

1 - INTRODUCTION

Sous la désignation de modèles du type "cinétique physique", on englobera les modèles faisant intervenir un (ou plusieurs) des processus suivants :

- a - dispersion axiale
- b - diffusion externe
- c - diffusion dans la particule
- d - diffusion dans les pores

On passera en revue les modèles existants et on les classera suivant la nature de l'équilibre à l'interface fluide-solide :

- 1 - isotherme linéaire
- 2 - isotherme constituée par deux droites
- 3 - isotherme non-linéaire
- 4 - isotherme "irréversible"

On essayera de rapprocher les différents modèles entre eux et des modèles type cinétique chimique déjà exposés ci-dessus.

2 - LES MODELES A ISOTHERME D'EQUILIBRE LINEAIRE

2.1 - LES TRAVAUX DE ANZELIUS (1926) et SCHUMANN (1929) - MODELES FAISANT INTERVENIR UNE LOI DE DIFFUSION EXTERNE

Les premiers travaux dans ce domaine sont dus à ANZELIUS [A1] et SCHUMANN [S1] concernant le transfert de chaleur entre un fluide et un milieu poreux.

Leur traitement consiste à ramener, par un changement de variable judicieux, le système constitué par le bilan de matière et la loi cinétique à une équation de BESSEL et la solution est présentée sous forme de séries reliées à des fonctions de Bessel.

Nous allons montrer que leur solution se ramène cependant à des expressions simples dans les notations de Vermeulen, et que l'on accède plus directement à ces solutions par la transformation de Laplace. On présentera ci-dessous le traitement dans le cas du transfert de matière ; on notera au passage les aspects intéressants du calcul de ANZELIUS et SCHUMANN et la correspondance des notations

a) Résolution par la méthode de la transformée de Laplace

On écrira donc les équations de bilan de matière :

Nota : Les notations faisant double emploi sont définies dans le texte.

$$u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{t} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (8.1)$$

et la loi cinétique

$$\frac{\partial q}{\partial t} = (k_f a_p)(c - c_i) \quad (8.2)$$

où c_i est la concentration à l'interface liquide-solide, en équilibre avec la concentration du solide $[q = \frac{Q}{C_0} c_i]$

Moyennant l'introduction des variables

$$N_F = \frac{(k_f a_p)}{t} \frac{z}{u_i} \quad (\text{Nombre d'unités de Transfert de Matière par diffusion dans le film})$$

$$NT = \frac{(k_f a_p) C_0}{Q} \left(t - \frac{z}{u_i} \right)$$

$$F = \frac{c}{C_0} \quad y = \frac{q}{Q}$$

Le système d'équation (8.1) et (8.2) peut s'écrire

$$\frac{\partial F}{\partial N_F} = y - F \quad (8.1')$$

$$\frac{\partial y}{\partial (NT)} = F - y \quad (8.2')$$

Si on applique la transformation de Laplace par rapport à NT à l'équation (8.2') et on remplace $\bar{y}(N_F, s)$ dans l'équation (8.1'), on obtient

$$\frac{d\bar{F}(N_F, s)}{dN_F} = - \frac{s}{s+1} \bar{F}(N_F, s)$$

Compte tenu des conditions aux limites

$$\begin{aligned} N_F = 0, \quad F = 1 \quad \forall t \text{ soit dans le domaine de Laplace} \\ N_F = 0, \quad \bar{F} = 1/s \\ NT = 0, \quad y = 0 \end{aligned}$$

on a

$$\bar{F}(N_F, s) = \frac{1}{s} \exp - \frac{N_F s}{s+1} = \left(1 + \frac{1}{s}\right) \frac{1}{s+1} \exp - N_F \exp + \frac{N_F}{s+1}$$

d'où finalement

$$\begin{aligned}
 F(N_F, NT) &= L^{-1} \frac{1}{s+1} \exp - N_F \exp \frac{N_F}{s+1} + L^{-1} \frac{1}{s} \frac{1}{s+1} \exp - N_F \exp \frac{N_F}{s+1} \\
 &= \underbrace{\exp - N_F \exp - NT \ I_0 2\sqrt{N_F NT}}_A + \underbrace{\int_0^{NT} \exp -(N_F + NT) \ I_0 2\sqrt{N_F (NT)} d(NT)}_B
 \end{aligned}$$

Introduisons la fonction J par utilisation des propriétés (11) et (8) de l'annexe (3) de la première partie de ce chapitre, on a

$$\begin{aligned}
 A &= -1 + J(N_F, NT) + J(NT, N_F) \\
 B &= 1 - J(NT, N_F)
 \end{aligned}$$

et $F(N_F, NT) = J(N_F, NT)$ (8.3)

qui est une solution analogue à celle de l'équation (6.6).

b) Résolution d'Anzelius et Schumann

Il est intéressant pour le lecteur de pouvoir rapprocher facilement la solution précédente de celles des travaux de Anzelius et Schumann. Ainsi, on a établi ci-dessous un tableau de notation qui permet de suivre les articles mentionnés.

ANZELIUS (1926)	SCHUMANN (1929)	SOLUTION PRESENTEE
ξ	y	N_F
τ	z	NT
$\Delta/2$	V	V
U	U	U
	T_s	y
	température du solide	
V	T_g	F
	température du gaz	

Ainsi les équations (8.1') et (8.2') conduisent moyennant les changements de variables

$$\begin{aligned}
 y &= (U-V)e^{-N_F-NT} \\
 F &= (U+V)e^{-N_F-NT}
 \end{aligned}$$

à une équation aux dérivées partielles, hyperbolique

$$\frac{\partial^2 V}{\partial N_F \partial NT} = V$$

SCHUMANN a transformé cette équation en une équation de Bessel d'ordre zéro à l'aide du changement

$$\Phi^2 = -4N_F NT$$

On a ainsi :

$$\frac{d^2 V}{d\Phi^2} + \frac{1}{\Phi} \frac{dV}{d\Phi} + V = 0^*$$

Dans le cas traité par ANZELIUS et SCHUMANN les conditions aux limites correspondantes à un refroidissement du fluide sont :

$$1) N_F = 0 \quad F = 1 \quad \forall t$$

Avec cette condition et la condition $y=0$ à $t=0$, l'équation (8.2') donne par intégration

$$y = 1 - \exp - NT$$

$$2) NT = 0 \quad y = 0$$

Avec cette condition l'équation (8.1') conduit à

$$F = \exp - N_F$$

La solution de l'équation de Bessel est alors

$$V = \frac{1}{2} I_0 2 \sqrt{N_F NT}$$

et finalement, compte tenu de la relation différentielle entre U et V

$$F = e^{-(N_F + NT)} \sum_{n=0}^{\infty} NT^n I_n(N_F NT)$$

où

$$I_n(a) = \frac{d^n}{da^n} I_0(a)$$

On peut montrer après un calcul qui fait intervenir notamment la relation (11) de l'annexe 3 de la partie I de ce chapitre, que

$$F = J(N_F, NT)$$

La solution présentée ci-dessus est essentiellement celle que l'on trouve dans les travaux de FURNAS [F1], THIELE [T1], HOUGEN et MARSHALL [H1], MICKLEY et col. [M1] concernant soit des problèmes de transfert de chaleur, soit de l'adsorption d'un gaz sur un lit fixe. On reviendra sur la contribution de ces auteurs.

* D'une façon générale l'équation de Bessel est de la forme :

$$\Phi^2 \frac{d^2 V}{d\Phi^2} + \Phi \frac{dV}{d\Phi} + (\Phi^2 - K^2)V = 0$$

où K est l'ordre de la fonction

c) Fonction de transfert du système - Obtention des paramètres

D'autre part l'obtention des paramètres $K=Q/C^0$ et N_F se fait aisément par la fonction de transfert du système. Le système d'équations (8.1) et (8.2) devient après introduction des variables sans dimensions

$$\theta = t/\tau \quad \text{et} \quad x = z/L$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial \theta} + \frac{K}{\epsilon} \frac{\partial y}{\partial \theta} = 0$$

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = \frac{N'_F}{K} [F-y]^*$$

où

$$N'_F = \frac{K_f a_p \tau}{\epsilon}$$

et la fonction de transfert s'écrit, après transformation par rapport à θ

$$G(s) = \frac{F(s,1)}{F(s,0)} = \exp - \left[s + \frac{N'_F s}{s + \frac{N'_F}{K}} \right]^{**} \quad (8.3.1)$$

et alors les moments et la variance de la réponse impulsionnelle E s'écrivent

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 1 + \frac{K}{\epsilon} \\ \mu_2 &= \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)^2 + \frac{2K^2}{N'_F \epsilon^2} \\ \sigma^2 &= \frac{2K^2}{N'_F \epsilon^2} \end{aligned}$$

2.2 - LE MODELE DE WICKE (1939)

WICKE [W1] a été le premier à résoudre le problème de l'adsorption en lit fixe régie par une isotherme linéaire, en présence de dispersion axiale. Le bilan de matière s'écrit :

$$D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t}$$

Il considère le terme l'accumulation dans la phase gazeuse $\partial c/\partial t$ comme négligeable devant l'accumulation sans le solide $\partial q/\partial t$. En d'autres termes, si l'isotherme est $q=Kc$, on aura :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)$$

et l'hypothèse considérée ci-dessus n'est autre que $\frac{K}{\epsilon} \gg 1$.

L'introduction des variables $H = \frac{D_i \epsilon}{k}$ et $K' = \frac{u_i \epsilon}{K}$ conduit à :

* A la sortie du réacteur $x=1$ et $N_F=N'_F$

** La fonction de transfert relativement au domaine z,t

$$G(s') = \frac{\bar{c}(L,s')}{\bar{c}(0,s')} = \exp - \left[s' + \frac{N'_F s' \tau}{s' \tau + \frac{N'_F}{K}} \right]$$

c'est à dire on remplace en (8.3.1) s par $s' \tau$.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = H \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - k' \frac{\partial c}{\partial z}$$

avec les conditions aux limites

$$t = 0 \quad z > 0 \quad c = 0$$

$$z = 0 \quad \forall t \quad c = c^0$$

Le changement de variables

$$c = c^* e^{\frac{k'}{2H} z - \frac{k'^2}{2H} t}$$

permet d'écrire

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = H \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2}$$

qui est l'équation "classique" de diffusion que l'on retrouvera dans le chapitre sur la sorption de HCl sur une résine RCl⁻. La solution s'écrira finalement

$$\frac{c}{c^0} = \frac{1}{2} \left[2 - \operatorname{erf} \frac{z+k't}{2\sqrt{Ht}} - \operatorname{erf} \frac{z-k't}{2\sqrt{Ht}} \right]$$

Pour les grandes valeurs de z , $\operatorname{erf} \frac{z+k't}{2\sqrt{Ht}} = 1$ et il en résulte

$$\frac{c}{c^0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{z-k't}{2\sqrt{Ht}} \right]$$

Dans la terminologie que nous utilisons si on introduit

$$F = \frac{c}{c^0} \quad x = \frac{z}{L} \quad Pe = \frac{u_i L}{D_i} \quad \theta = \frac{t}{\tau} \quad \lambda' = \frac{\varepsilon}{k}$$

on aura

$$F = \frac{C}{C_0}(x, \theta) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \sqrt{Pe} \frac{x - \lambda' \theta}{2\sqrt{\lambda' \theta}} \right]$$

2.3 - LE MODELE DE ROSEN (1952) - CAS DE DEUX RESISTANCES SIMULTANÉES (DIFFUSION EXTERNE ET INTERNE)

ROSEN [R1,R2,R3] est à l'origine de la solution exacte du problème d'un lit fixe où les processus qui contrôlent la réponse du système sont les résistances à la périphérie et à l'intérieur des particules.

Les équations du problème sont :

a) L'équation (8.1) du bilan de matière sous la forme

$$\frac{\partial c}{\partial x'} = - \frac{\partial q}{\partial \theta'} \quad \text{où} \quad x' = \frac{z}{\varepsilon u_i} \quad \text{et} \quad \theta' = t - \frac{z}{u_i} \quad (8.4)$$

b) L'équation de transfert de matière dans le film

$$\frac{\partial q}{\partial \theta'} = (k_f a_p) [c - c_s] = \frac{1}{R_F} \left[c - \frac{q_s}{k} \right] \quad (8.5)$$

avec $q_s = q(R, x, \theta)$

Compte tenu de l'équilibre à l'interface liquide-solide $q_s = K c_s$ et de la "résistance du film" :

$$R_f = \frac{R}{3k_f}$$

$R \rightarrow$ rayon des particules

c) L'équation de diffusion dans la particule

$$\frac{\partial q_1(r, \theta')}{\partial \theta'} = D \left[\frac{\partial^2 q_1(r, \theta')}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_1(r, \theta')}{\partial r} \right] \quad (8.6)$$

d) La concentration moyenne dans les particules $q(x, \theta)$

$$q(x, \theta') = \frac{3}{R^3} \int_0^R q(r, x', \theta') r^2 dr \quad (8.7)$$

Les conditions aux limites du problème s'écrivent

$$q(r, x', 0) = 0 \quad 0 \leq r < R \quad x' \geq 0$$

$$F(0, \theta') = \frac{c(0, \theta')}{C_0} = \begin{cases} 0 & \theta' = t \leq 0 \\ 1 & \theta' = t \geq 0 \end{cases} \quad (8.8)$$

Pour trouver la solution du système d'équations précédentes à trois inconnues $c(x', \theta')$, $q(x', \theta')$, $q_1(r, x', \theta')$ on éliminera deux des inconnues et on aboutit à une équation en $c(x', \theta')$.

En effet le théorème de Duhamel permet d'écrire :

$$q_1(r, x', \theta') = \int_0^{\theta'} q_s(x', \lambda) \frac{\partial}{\partial \theta'} H(r, \theta' - \lambda) d\lambda \quad (8.9)$$

où $H(r, \theta')$ est la solution de l'équation (8.6) avec les conditions

$$q_1(r, \theta') = 0 \quad 0 \leq r < R \quad \theta' = 0$$

$$q_s(\theta') = 1 \quad \theta' > 0$$

exprimée par [C2]

$$H(r, \theta') = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{\frac{n\pi}{R} r} \sin \frac{n\pi}{R} r \exp -D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} \theta'$$

On calculera $\partial H(r, \theta') / \partial \theta'$ et on obtient par (8.9) $q_1(r, x', \theta')$ et par l'équation (8.7) on a $q(x', \theta')$ en fonction de q_s . L'équation (8.5) permet d'écrire

$$q_s = K \left[c + R_f \frac{\partial c}{\partial x'} \right]$$

et finalement on obtient

$$\frac{\partial c}{\partial x'} = \frac{-6DK}{R^2} \int_0^{\theta'} \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda} + R_f \frac{\partial^2 c}{\partial x' \partial \lambda} \right) \exp -D \frac{n^2 \pi^2}{R^2} (\theta' - \lambda) d\lambda$$

La solution fait appel à la transformée de Laplace et on obtient :

$$\frac{\partial c(x', s)}{\partial x'} = -Y_T(s) c(x', s) \quad (8.10)$$

où $Y_T(s)$ est la conductance totale du système

$$Y_T(s) = \frac{Y_D(s)}{1 + R_f Y_D(s)}$$

$$Y_D(s) = \frac{6DK}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s}{s + D \frac{n^2 \pi^2}{R^2}}$$

Cas particuliers :

1) résistance dans le film négligeable $R_F=0 \rightarrow Y_T(s)=Y_D(s)$

2) résistance dans la particule négligeable $D \rightarrow \infty \rightarrow Y_T(s)=1/R_F$

A partir de (8.10) on obtient

$$F(x', \theta') = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty e^{-\gamma x' H_1(\lambda, v)} \sin[\sigma \theta' \lambda^2 - \gamma x' H_2(\lambda, v)] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (8.11)$$

avec $H_1(\lambda, v) = [H_{D1}^2 + v(H_{D1}^2 + H_{D2}^2)] / [(1 + vH_{D1})^2 + (vH_{D2})^2]$

$$H_2(\lambda, v) = H_{D2} / [(1 + vH_{D1})^2 + (vH_{D2})^2]$$

$$H_{D1}(\lambda) = \{\lambda [\text{sh } 2\lambda + \sin 2\lambda] / [\text{ch } 2\lambda - \cos 2\lambda]\} - 1$$

$$H_{D2}(\lambda) = \lambda [\text{sh } 2\lambda - \sin 2\lambda] / [\text{ch } 2\lambda - \cos 2\lambda]$$

On a regroupé ci-dessous les diverses variables utilisées par ROSEN dans ces différents articles.

$$\begin{array}{llll} v = \gamma R_F & \sigma = \frac{2D}{R^2} \text{ (sec}^{-1}\text{)} & x' = \frac{z}{\epsilon u_i} & \bar{x} = \gamma x' \\ \gamma = \frac{3DK}{R^2} \text{ (sec}^{-1}\text{)} & R_F = \frac{R}{3K_f} \text{ (sec)} & \theta' = t - \frac{z}{u_i} & y = \sigma \theta' \\ \lambda = \sqrt{\frac{\beta}{\sigma}} & & \frac{v}{\bar{x}} = \frac{\epsilon u_i R_F}{z} & \frac{y}{\bar{x}} = \frac{2\epsilon}{3K} \left[\frac{t u_i}{z} - 1 \right] \end{array}$$

2.3.1 - Simplifications

1 - Expression asymptotique*

Pour les grandes valeurs de $\bar{x}$ on a :

$$F = \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \frac{\frac{3y}{2\bar{x}} - 1}{2 \sqrt{\frac{1+5v}{5\bar{x}}}} \right]$$

- Si en plus la résistance dans le film est négligeable on a $R_F=0$ et

$$F = \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \frac{\frac{3y}{2\bar{x}} - 1}{2/\sqrt{5\bar{x}}} \right]$$

- Si $1 \ll v\bar{x}$ et $\bar{x}$ grand, on a :

$$F = \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \frac{\frac{3y}{2\bar{x}} - 1}{2\sqrt{v/\bar{x}}} \right]$$

* On tient compte de la relation

$$\int_0^\infty e^{-\lambda^2} \sin(2\mu\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{\pi}{2} \text{erf } \mu$$

Notons au passage que le groupe $\frac{3}{2} \frac{y}{\bar{x}}$ est le paramètre de percolation T de Vermeulen.

2 - Calcul de $F(x',0)$

$$\text{On a } F(x',0) = \exp - \frac{\gamma x'}{v}$$

Ce résultat est très intéressant car à partir de la valeur initiale de l'effluent, on peut obtenir le coefficient de transfert dans le film dans le cas où $\gamma x' \ll v$

$$F(x',0) = \exp - \frac{x'}{R_F} = \exp - N_F$$

On trouve en effet pour les lits différentiels des valeurs initiales de l'effluent obéissant à une loi semblable [D1].

3 - Cas d'une seule résistance

a) Diffusion externe négligeable

$$\text{On a } R_F = 0 \text{ d'où } H_1 = H_{D1} \quad H_2 = H_{D2}$$

$$\text{et } H_{D1} \rightarrow \frac{4}{45} \lambda^4 \quad H_{D2} \rightarrow \frac{2}{3} \lambda^2$$

b) Diffusion interne négligeable

$$\text{Dans ce cas } H_{D1} = \lambda - 1 \quad H_{D2} = \lambda$$

$$H_1 = \frac{1}{v} \quad H_2 = \frac{1}{2\lambda v^2}$$

Sur la figure 7 on montre l'effet de la longueur de la colonne sur les fronts dans le cas où la diffusion externe est négligeable (courbes 1,2,3). Sur la même figure les courbes 3 et 3' montrent l'effet de la diffusion interne.

Sur la figure 7' on montre l'écart entre la solution exacte et la solution asymptotique. On remarque que pour $\bar{x}$ grand, les résultats sont les mêmes et comme on devait s'y attendre, à $\bar{x}$ faible les écarts sont sensibles.

2.3.2 - Fonction de transfert du système

L'équation (8.10) permet le calcul de la fonction de transfert de ce système. On a :

$$G(s) = \exp - x' Y_T(s)$$

A titre d'exemple on montrera que dans le cas du transfert de matière dans le film seul on retrouve la fonction de transfert du système d'ANZELIUS et SCHUMANN.

En effet la conductance totale du système est, d'après Rosen

$$Y_T(s) = \frac{Y_D(s)}{1 + R_F Y_D(s)}$$

$$Y_D(s) = \frac{6DK}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s}{s + D \frac{n^2 \pi^2}{R^2}} = \frac{6K}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s}{\frac{s}{D} + \frac{n^2 \pi^2}{R^2}}$$

Si $D \rightarrow \infty$

$$Y_D(s) = 6K \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s}{n^2 \pi^2}$$

et compte tenu de

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$$

il en résulte que

$$Y_D(s) = Ks \quad \text{et} \quad Y_T(s) = \frac{Ks}{1 + R_f Ks}$$

d'où

$$G(s) = \exp(-x') \frac{Ks}{1 + R_f Ks}$$

Notons que la correspondance des notations entre le modèle de Rosen et celui d'Anzelius (avec N_F et N_T) est

$$x' = R_f N_F \quad \theta' = R_f K N_T$$

soit

$$G(s) = \exp - \frac{R_f N_F Ks}{1 + R_f Ks} = \exp - \frac{N_F s \tau}{s \tau + \frac{\epsilon N_F}{K}}$$

où s est le paramètre de Laplace dans la transformée par rapport à θ' . Si on considère la transformée par rapport à t , compte tenu de $\theta' = t - z/u_1$, on aura

$$G(s') = \exp - s' \tau - \frac{N_F s' \tau}{s' \tau + \frac{\epsilon N_F}{K}}$$

2.3.3 - Extensions du modèle de Rosen

A - Prise en considération de la dispersion axiale
(BABCOCK et col. (1966), KAWAZOE et col. (1968))

BABCOCK et col. [B1] à propos d'un problème de transfert de chaleur en lit fixe, présente la solution exacte dans le cas où la dispersion axiale du fluide intervient dans l'équation de bilan de matière. La solution s'écrit, en gardant les notations de Rosen :

$$F(x', \theta') = \frac{1+2}{2} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp\{-\gamma x' H_1 + G_1\} \sin\{\sigma \theta' \lambda^2 - \gamma x' H_2 + G_2\} \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (8.12)$$

avec

$$G_1 = \frac{\epsilon x'}{u_1^2} D_L \left[\sigma^2 \lambda^4 + \frac{2\sigma \lambda^2 H_2 \gamma}{\alpha} + \frac{\gamma^2}{\alpha^2} (H_2^2 - H_1^2) \right]$$

$$G_2 = \frac{\epsilon x' D_L}{u_1^2} \left[\frac{2\sigma \lambda^2 H_1 \gamma}{\alpha} + \frac{2H_1 H_2 \gamma^2}{\alpha^2} \right] \quad \text{avec } \alpha = \frac{\epsilon}{1-\epsilon}$$

L'expression asymptotique pour les grandes valeurs de z s'écrit comme précédemment :

$$F(z,t) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{V_F \sqrt{t} - \frac{z}{\sqrt{t}}}{2\sqrt{D_e}} \right] = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf} E]$$

où le terme D_e , qu'on appellera "diffusivité effective" tient compte des trois mécanismes. Pour le cas du transfert de matière, D_e s'écrit d'après KAWAZOE [K1]

$$D_e = \left(\frac{K}{k+\epsilon} \right)^2 \frac{u^2}{k+\epsilon} \frac{1}{K_F a_p}$$

avec

$$\frac{1}{K_F a_p} = \frac{1}{k_f a_p} + \frac{1}{K(k_s a_p)} + \frac{D_L \epsilon}{u^2} \left(1 + \frac{\epsilon}{K} \right)^2$$

et la vitesse du front

$$V_F = \frac{u}{k+\epsilon}$$

A.1 - Si $k_f, k_s \rightarrow \infty$ le seul processus déterminant la forme du front est la dispersion axiale et on trouve

$$\frac{1}{K_F a_p} = \frac{D_L \epsilon}{u^2} \left[\frac{k+\epsilon}{K} \right]^2 \quad \text{et} \quad D_e = D_L \frac{\epsilon}{k+\epsilon}$$

soit

$$F(L, \theta) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \sqrt{Pe} \frac{1 - \theta \lambda^*}{2\sqrt{\theta \lambda^*}} \right]$$

où

$$\lambda^* = \frac{\epsilon}{k+\epsilon} \quad \theta = \frac{u_1 \epsilon}{L} \quad Pe = \frac{u_1 L}{D_L}$$

qui est l'expression bien connue de la réponse d'un lit fixe où la dispersion axiale est le seul processus important et l'équilibre entre liquide et solide instantanée, valable pour $\sqrt{Pe} > 5$ [A2]. Signalons que si $k/\epsilon \gg 1$ ou $\lambda^* = \lambda'$ et on retrouve la solution de WICKÉ.

A.2 - En l'absence de dispersion axiale $D_L = 0$ et alors

$$G_1 = G_2 = 0$$

et on retrouve la solution de Rosen (8.11).

B - Travaux de MASSALDI (1972) : cas de 3 résistances simultanées (diffusion dans une particule poreuse, diffusion externe et une cinétique d'adsorption linéaire et réversible)

MASSALDI et col. [M2] présentent la solution du problème traité par Rosen mais dans le cas où il y a, en plus, une résistance due à une cinétique d'adsorption. Le problème du couplage de la diffusion interne dans une particule poreuse (ou externe) avec une cinétique d'adsorption linéaire et réversible avait été déjà traité par MASAMUNE et SMITH [M3, M4] mais le cas des 3 résistances simultanées n'avait pas été abordé.

Le système d'équations à résoudre est constitué par :

a) Bilan de matière à l'intérieur des particules

$$\frac{\partial C}{\partial F_0} + M \frac{\partial S}{\partial F_0} = \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial C}{\partial \eta}$$

10/10

b) Vitesse d'adsorption

$$M \frac{\partial S}{\partial F_0} = Da (C-S)$$

c) Bilan de matière dans la phase gazeuse

$$j_D (C-C_g) - \frac{\partial C_g}{\partial x} = H' \frac{\partial C_g}{\partial F_0} \quad \eta = 1$$

avec les conditions initiales et aux limites

$$C = S = 0 \quad ; \quad C_g = 0 \quad ; \quad F_0 = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial \eta} = 0 \quad ; \quad \eta = 0$$

$$C_g = C^0 \quad ; \quad z = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial \eta} = -B_i (C-C_g) \quad ; \quad \eta = 1$$

avec les notations suivantes

$$\eta = \frac{r}{R}$$

$$x = \frac{z}{L}$$

$$Da = \frac{bR^2}{D} \quad \text{nombre de Damköhler}$$

$$j_d = \frac{3(1-\epsilon)}{R \epsilon} K_g \frac{L}{u} \quad \text{facteur de Chilton-Colburn}$$

$$H' = \frac{LD}{uR^2} \quad F_0 = \frac{tD}{R^2} \quad v' = \frac{1}{B_i}$$

$$B_i = \frac{R K_g K}{D} \quad \text{nombre de Biot}$$

$$C = \frac{c_e - c'}{c_e} \quad S = \frac{Mc_e - s'}{Mc_e} \quad C_g = \frac{Mc_e - c'_g}{Kc_e}$$

où

c' est la concentration intraparticulaire du fluide

c'_g est la concentration extraparticulaire du fluide

s'_g la concentration superficielle intraparticulaire

M la constante d'équilibre d'adsorption ($s' = Mc'$)

K le coefficient d'équilibre du fluide par rapport à la particule ($c' = Kc'_g$)

c_e la concentration d'équilibre

La solution du système d'équations précédentes par la méthode de la transformée de Laplace conduit à la solution :

$$F = \frac{c_g}{c^0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp(-x'H_1) \sin\left[\frac{Da}{M} y'\lambda'^2 - x'H_2\right] \frac{d\lambda'}{\lambda'} \quad (8.13)$$

avec

$$x' = \frac{j_D}{B_i} x$$

$$\lambda'^2 = \frac{BM}{2Da}$$

$y' = 2(F_0 - H'x)$

et

H_1 et H_2 définies comme précédemment avec v' à la place de v .

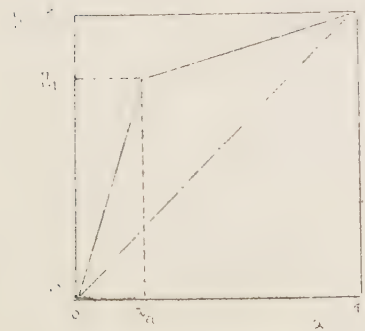
Le tableau de notations suivant permet de faire la liaison des travaux de Rosen, Massaldi et col. et Masamune et col.

MASAMUNE	MASSALDI	ROSEN
λe s c $\frac{\lambda}{c}$ c	M s' c' b $C'g/K$	K q q/K 0 c
	K	1
	x'	$\frac{3D}{R^2} x = \frac{\bar{x}}{K}$
h^2	Da	
	y' v' $\lambda^2 \frac{Da}{M}$	$y = \sigma \theta$ Kv $\frac{D}{R^2} \lambda^2$
		$\frac{v}{x} = \frac{1}{N_F} = \frac{R_F}{x}$ $\frac{y}{x} = \frac{2}{3} T$

En effet le passage du modèle de MASAMUNE à celui de ROSEN implique $S=\lambda_e C$ (il n'y a pas de résistance due à l'adsorption elle-même) ; d'une façon analogue, on passe du modèle de MASSALDI à celui de ROSEN en faisant $Da=0$. Le tableau ci-dessus permet d'écrire toutes les équations de bilans pour les trois modèles ; il faut remarquer en effet que le modèle de ROSEN considère la diffusion dans une particule homogène et pas dans un solide poreux comme c'est le cas des modèles de MASAMUNE et MASSALDI.

3 - LES MODELES A ISOTHERMES CONSTITUEES PAR DEUX DROITES

3.1 - CONVERS [C1] a été le premier à approcher l'isotherme d'équilibre par deux droites (voir figure ci-contre), ce qui lui a permis de trouver une solution analytique du problème avec dispersion axiale et 2 résistances (interne et externe).



Ce traitement a été repris tout récemment par IKEDA et col. [I1] qui donnent une solution simplifiée pour le cas où la diffusion dans les pores contrôle le processus et où l'isotherme est irréversible (c'est à dire que le point anguleux est très proche du point $x_a = 0, y_a = 1$).

Le traitement mathématique du problème se ramène aux équations de :

a) Bilan de matière

$$D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (9.1)$$

b) Cinétique de transfert

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{f,p} (c - c_i) = k_{s,p} (q_i - q) \quad (9.2)$$

c) L'isotherme

$$q_i = \frac{q_a}{c_a} c_i \quad 0 \leq c_i \leq c_a \quad (9.3)$$

$$q_a = q_a + \frac{q_o - q_a}{c_o - c_a} (c_i - c_a) \quad c_a \leq c_i \leq c_o \quad (9.4)$$

On remarque toutefois que les lois cinétiques sont exprimées sous une forme simplifiées et que en plus la solution du problème repose sur l'hypothèse du front stationnaire. Ceci s'exprime, comme on l'a déjà signalé par :

$$\frac{\partial c}{\partial z} = - \frac{1}{W} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (9.5)$$

où W est la vitesse de propagation du front $W = \frac{u_i \epsilon C_o}{\epsilon C_o + q_o}$

Avant de poursuivre le développement, on a rassemblé dans le tableau suivant les notations correspondantes aux travaux de CONVERS, IKEDA et du présent exposé.

TABLEAU 9 A

CONVERS	IKEDA	NOTRE TEXTE
u	u	u_i
D	E_z	D_i
c	c	c
q	q	q
t	t	t
$x = \frac{C}{C_o}$	$x = \frac{C}{C_o}$	$F = \frac{C}{C_o}$
$y = \frac{q}{q_o^*}$	$y = \frac{q}{q_o^*}$	$y = \frac{q}{q_o^*}$
$W = \frac{u_i \epsilon C_o}{\epsilon C_o + q_o^*}$	$U = \frac{u_i}{1 + \delta}$	W
	$\delta = \frac{q_o^*}{\epsilon C_o}$	
$\theta = \frac{W^2 q_o^* t}{D \epsilon C_o}$	$\tau = \frac{u_i^2 \delta t}{E_z (1 + \delta^2)} = \theta$	τ'
$K_g a'$	$K_{f,p}$	$K_{f,p}$
$K_s a'$	$K_{s,p}$	$K_{s,p}$

CONVERS	IKEDA	NOTRE TEXTE
$K_G = K_g a' \frac{D}{W^2} \frac{\epsilon C_o^2}{q_o^* 2}$	$\Phi = K_G = \frac{K_{f a p} E_z (1+\delta)^2}{u^2 \delta \beta}$	$\Phi = \frac{K_{f a p} D_i (1+\delta)^2}{u_i^2 \delta \beta}$
	$\beta = \frac{q_o^*}{C_o}$	
$K_S = K_s a' \frac{D}{W^2} \frac{\epsilon C_o}{q_o^*}$	$\eta = \frac{K_{s a p} E_z (1+\delta)^2 t}{u^2 \delta \beta}$	$\eta = \frac{K_{s a p} D_i (1+\delta)^2 E}{u^2 \beta}$
	$W = z - K\tau$	
	$K = \frac{E_z (1+\delta)}{u \delta}$	
$R_G = \frac{1}{K_G} + \frac{x_D}{y_D} \frac{1}{K_S}$	α	$\alpha = \frac{1}{\Phi} + \frac{x_a}{y_a \eta}$
$R_S = \frac{1}{K_S} + \frac{y_D}{x_D} \frac{1}{K_G}$	λ	$\lambda = \frac{1}{\eta} + \frac{y_a}{x_a \Phi}$
λ_1	$-r_1 K$	$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{\lambda}\right) - \sqrt{\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)^2 + \frac{y}{\alpha}} \right]$
A	$\Omega = \frac{x_a + \theta y_a}{1 + \theta(1 - r_1 K)}$	$\Omega = \frac{x_a + \theta y_a}{1 + \theta(1 + \lambda_1)}$
	$\theta = \frac{\eta}{\Phi}$	
x_D	x_a	x_a
$R'_G = \frac{1}{K_G} + \frac{1-x_D}{1-y_D} \frac{1}{K_S}$	α'	$\alpha' = \frac{1}{\Phi} + \frac{1-x_a}{(1-y_a)\eta}$
$R'_S = \frac{1}{K_S} + \frac{1}{K_G} \frac{1-y_D}{1-x_D}$	λ'	$\lambda' = \frac{1}{\eta} + \frac{1-y_a}{(1-x_a)\Phi}$
λ_1'	$-r_1' K$	$\lambda_1' = -\frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{\lambda'}\right) - \sqrt{\left(1 - \frac{1}{\lambda'}\right)^2 + \frac{4}{\alpha'}} \right]$
λ_2'	$-r_2' K$	$\lambda_2' = -\frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{\lambda'}\right) + \sqrt{\left(1 - \frac{1}{\lambda'}\right)^2 + \frac{4}{\alpha'}} \right]$

a) Solution pour la première partie de l'isotherme (9.3)

Moyennant l'introduction de la variable τ' définie dans le tableau 9A et compte tenu de (9.5), l'équation (9.1) devient :

$$\frac{\partial F}{\partial \tau'} = -F + y$$

(9.6)

compte tenu des conditions aux limites

$$\begin{array}{llll} z = \text{constante} & F \rightarrow 0 & y \rightarrow 0 & t \rightarrow -\infty \\ & F \rightarrow 1 & y \rightarrow 1 & t \rightarrow +\infty \end{array}$$

D'autre part si on élimine x_1 et y_1 entre les équations (9.2) et (9.3) on a :

$$\boxed{\frac{\partial y}{\partial \tau'} = \frac{F}{\alpha} - \frac{y}{\lambda}} \quad (9.7)$$

Le système (9.6), (9.7) s'écrit sous forme vectorielle

$$\frac{dX}{d\tau'} - AX = 0 \quad \text{où } X = \begin{bmatrix} F \\ y \end{bmatrix} \quad \text{et } A = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1/\alpha & -1/\lambda \end{bmatrix}$$

qui a des solutions non banales lorsque

$$\det [A - \lambda I] = 0^*$$

où λ est le vecteur des valeurs propres, qui sont aussi les racines de l'équation caractéristique de l'équation différentielle du 2ème ordre qui résulte de l'élimination de y entre (9.7) et (9.6) comme l'on fait IKEDA et col. Cela se fait aisément dans le domaine de Laplace ; on aura

$$\left[s^2 + s \left[1 + \frac{1}{\lambda} \right] - \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\lambda} \right) \right] \bar{F} = 0$$

qui correspond dans le domaine réel à

$$\frac{d^2 F}{d\tau'^2} + \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right) \frac{dF}{d\tau'} + \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\alpha} \right) F = 0$$

La solution s'écrit après détermination des constantes d'intégration

$$\begin{aligned} F &= \frac{x_a + \theta y_a}{1 + \theta(1 + \lambda_1)} \exp \lambda_1 \tau' \\ y &= \frac{(x_a + \theta y_a)(1 + \lambda_1)}{1 + \theta(1 + \lambda_1)} \exp \lambda_1 \tau' \end{aligned} \quad (9.8)$$

b) Solution pour la deuxième partie de l'isotherme

L'élimination de x_1 et y_1 à partir de (9.2) et (9.4), on obtient :

$$\frac{\partial y}{\partial \tau'} = \frac{F}{\alpha'} - \frac{y}{\lambda'} - \left(\frac{1}{\alpha'} - \frac{1}{\lambda'} \right) \quad (9.9)$$

* Calcul des valeurs propres

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1/\alpha & -1/\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = 0 \quad \text{d'où } (-1 - \lambda_1) \left(-\frac{1}{\lambda} - \lambda_1 \right) - \frac{1}{\alpha} = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[-\left(1 + \frac{1}{\lambda} \right) \pm \sqrt{\left(1 + \frac{1}{\lambda} \right)^2 - 4 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\alpha} \right)} \right]$$

La solution du système (9.6) et (9.9) est alors :

$$F = 1 - \frac{\Omega(\lambda_1 - \lambda'_1) + \lambda'_1}{\lambda'_1 - \lambda'_2} \exp \lambda'_2 \tau' + \frac{\Omega(\lambda_1 - \lambda'_2) + \lambda'_2}{\lambda'_1 - \lambda'_2} \exp \lambda'_1 \tau' \quad (9.10)$$

3.2 - SIMPLIFICATIONS

1) Dans le cas d'une isotherme irréversible et diffusion dans le solide, on a

$$x_a \rightarrow 0 \quad y_a \rightarrow 1 \\ \phi \rightarrow \infty$$

et alors

$$\lambda'_1 = -\eta \quad \lambda'_2 = -1 \quad \Omega = 0$$

$$F = 1 - \frac{\eta}{\eta-1} \exp -\tau' + \frac{1}{\eta-1} \exp -\eta\tau' \quad (9.11)$$

4 - MODELES A ISOTHERMES NON-LINEAIRES

4.1 - TRAVAUX DE GLUECKAUF ET COATES [G1]

GLUECKAUF et COATES présentent la solution du problème dans le cas où la loi de cinétique de transfert est régie par la diffusion interne et l'isotherme est du type Freundlich ou Langmuir

a) Isotherme du type Freundlich $q=ac^p$

La loi cinétique simplifiée s'écrit

$$\frac{dq}{dt} = (k_s a_p) (q_i - q) \quad (10.1)$$

et le bilan de matière peut se mettre sous la forme

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_c = \frac{1}{u_i \epsilon} \left[\frac{dq}{dc} + \epsilon\right] \quad (10.2)$$

Si on fait l'hypothèse du front stationnaire, un point de concentration c se déplacera à la vitesse de la discontinuité théorique, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, soit :

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_D = \frac{1}{\epsilon u_i} \left[\frac{ac_o^p}{c^p} + \epsilon\right] \quad (10.3)$$

Les équations (10.2) et (10.3) permettent d'écrire $dq/dc = ac_o^{p-1}$ soit $q = a c_o^{p-1} c$ et l'équation (10.1) devient :

$$\frac{dq}{dt} = (k_s a_p) [ac^p - ac_o^{p-1} c]$$

d'où

$$\frac{dc}{dt} = k_s a_p c_o \left[\left(\frac{c}{c_o} \right)^p - \frac{c}{c_o} \right]$$

L'intégration de cette équation conduit à

$$\ln \left[1 - \left(\frac{c}{c_o} \right)^{1-p} \right] = (p-1)(k_s a_p) t + \text{const}$$

On détermine la constante d'intégration en exprimant que le point de perçage est placé au temps t_o

$$t = t_o \rightarrow c = 0$$

$$\text{const} = -(p-1)(k_s a_p) t_o$$

et finalement si on introduit

$$\theta^* = \frac{t}{t_{st}} \quad \theta_o^* = \frac{t_o}{t_{st}} \quad F = \frac{c}{c_o} \quad N_R = k_s a_p t_{st}$$

on a

$$\ln [1 - F^{1-p}] = (p-1) N_R [\theta^* - \theta_o^*]$$

$$F^{1-p} = 1 - \exp(p-1) N_R (\theta^* - \theta_o^*) \quad (10.4)$$

Pour le cas d'une isotherme irréversible, $p=0$, on trouve

$$F = 1 - \exp(-N_R (\theta^* - \theta_o^*))$$

b) Isotherme du type Langmuir $q = a_1 c / (1 + a_2 c)$

Un calcul analogue au précédent conduit à $\frac{dq}{dc} = \frac{a_1}{1 + a_2 c_o}$

et

$$\frac{dq}{dt} = k_s a_p \left[\frac{a_1 c}{1 + a_2 c} - \frac{a_1}{1 + a_2 c_o} c \right]$$

d'où

$$\frac{dc}{dt} = k_s a_p \left[\frac{a_2 c (c_o - c)}{(1 + a_2 c)} \right]$$

L'intégration de l'équation précédente conduit à

$$\frac{1}{a_2 c_o} \ln \frac{c}{c_o - c} - \ln (c_o - c) = k_s a_p t + \text{constante}$$

Si on pose $\frac{1-r}{r} = a_2 c_o$ et on a $F = \frac{1}{2}$ à $t_{1/2}$, il en résulte

$$\frac{r}{1-r} \ln \frac{F}{1-F} - \ln 2 (1-F) = N_R (\theta - 1) \quad (10.5)$$

où

$$\theta = \frac{t}{t_{1/2}}$$

$$N_R = k_s a_p t_{1/2}$$

$t_{1/2}$ le temps au bout duquel la concentration est $c_o/2$.

c) Isotherme suivant une loi d'action de masse

Pour le cas général d'une isotherme suivant une loi d'action de masse de constante d'équilibre $K(r=1/K)$ GLUECKAUF [G2] présente les solutions dans les cas extrêmes de diffusion externe et interne qui se ramènent dans nos notations à :

a - Cas de la diffusion externe

$$\frac{1}{r-1} \ln F + \frac{r}{r-1} \ln \frac{F}{F-1} = 1 - N'_F (\theta^* - 1) \quad (10.6)$$

avec

$$N'_F = (k_f a_p) t_{st} \frac{C_0}{Q}$$

$$\theta^* = \frac{t}{t_{st}}$$

b - Cas de la diffusion interne

On aura

$$\frac{r}{r-1} \ln F + \frac{1}{r-1} \ln \frac{F}{F-1} + 1 = - \frac{(\theta^* - 1)}{\frac{1.64r}{2L} + \frac{1}{k_s a_p t_{st}}}$$

Si on néglige

$$\frac{1.64r}{2L} \text{ devant } \frac{1}{k_s a_p t_{st}} \text{ et on pose } N_R = k_s a_p t_{st}$$

on trouve

$$\frac{r}{r-1} \ln F + \frac{1}{r-1} \ln \frac{F}{F-1} = - [1 + N_R (\theta^* - 1)] \quad (10.7)$$

4.2 - LE MODELE DE LAPIDUS et ROSEN (diffusion dans le film)

LAPIDUS et ROSEN [L1] ont traité le problème constitué par l'équation de bilan de matière sans dispersion axiale (8.1) et une loi cinétique

$$\frac{\partial q}{\partial t} = f(c, q)$$

Moyennant l'introduction des variables

$$x' = \frac{z}{\epsilon u_i} \quad \text{et} \quad \theta' = t - \frac{z}{u_i}$$

on obtient le système

$$\frac{\partial c}{\partial x'} + \frac{\partial q}{\partial \theta'} = 0 \quad (10.8)$$

$$\frac{\partial q}{\partial \theta'} = f(c, q) \quad (10.9)$$

L'isotherme est donnée par $f(c, q_e) = 0$, soit $q_e = q(c)$. Si l'isotherme est favorable $d^2 q_e / dc^2 < 0$, et x' grand, il est possible de trouver une solution asymptotique *. Si celle-ci existe la valeur de c est donnée par une re-

* L'existence d'une solution asymptotique du système (10.8) (10.9) s'obtient si on considère une solution telle que $k = q/c = \text{const.}$ En effet (10.8) devient $\frac{dc}{dx'} + k \frac{\partial c}{\partial \theta'} = 0$, c'est à dire $dc = 0$ tout au long d'une caractéristique $\theta' - kx' - L = \xi'$ dans le plan x', ξ' . On a donc c constante au long d'une caractéristique et fonction de ξ' . L'équation (10.9) devient $\frac{\partial q}{\partial \theta'} = k \frac{dc}{d\xi'}$ soit $k \frac{dc}{d\xi'} = f(c, kc)$.

lation entre c et $\theta' - kx' - L$ où $k = \frac{q_e(C^0)}{C^0}$ et L la valeur de $\theta' - kx'$ pour laquelle $c = C^0/2$. On choisit L tel que les points à $c = C^0/2$ expérimentaux et théoriques coïncident. On a donc une relation

$$k \int_{\frac{C^0}{2}}^c \frac{dc}{f(c, k_c)} = \theta' - kx' - L \quad (10.10)$$

La vitesse de propagation du front est

$$\left. \frac{dz}{dt} \right|_{c=\text{const}} = \frac{u_i}{1 + \frac{k}{\varepsilon}} = \frac{u_i \varepsilon C_0}{\varepsilon C_0 + q_e(C^0)}$$

Si le mécanisme que contrôle la cinétique est la diffusion dans le film et l'isotherme est du type Langmuir, on a

$$f(c, q) = (k_f' a_p) [c - c_e(q)]$$

$$q_e(c) = \frac{ac}{1+ac}$$

Si on introduit

$$f(c, q) = (k_f' a_p) \left[c - \frac{q}{a(1-q)} \right]$$

dans la relation (10.10) on a finalement

$$(2F)^\gamma \frac{F}{1-F} = \exp (1+\gamma) \xi$$

où

$$\xi = k_f' a_p C_0 (\theta' - kx' - L)$$

$$\gamma = a C_0$$

$$F = \frac{c}{C^0}$$

On peut obtenir le coefficient de transfert dans le film $k_f'' c_0$ exprimé en sec^{-1} à partir d'une courbe $c=f(\text{temps})$; en effet

$$k_f'' c_0 = \frac{\partial \xi}{\partial \theta'} = \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\xi_2 - \xi_1}{t_2 - t_1} \quad \text{avec } k_f'' = k_f' a_p$$

5 - LES MODELES A ISOTHERME IRREVERSIBLE

5.1 - LE MODELE DE DREW, SPOONER et DOUGLAS (1944) (transfert de matière dans le film)

Ce modèle considère une cinétique de transfert dans le film avec l'équilibre à l'interface régi par une isotherme irréversible. L'équation cinétique s'écrit :

$$\frac{dy}{dt} = (k_f a_p) \frac{c_0}{Q} F = N_F' F$$

et le bilan de matière en l'absence de dispersion axiale, se réduit compte tenu de l'hypothèse du front stationnaire à

$$F = y$$

L'intégration du système précédent conduit, après la détermination de la constante d'intégration par un bilan global

$$\int_0^{t(F=1)} UC_0(1-F)dt = QLA \quad \text{soit} \quad \int_0^{t(F=1)} (1-F)dt = t_{st}$$

à la solution suivante

$$1 + \ln F = N'_F (t - t_{st})$$

avec Q -meq présents dans la colonne à la fin de la saturation, soit finalement

$$F(t) = \exp [N'_F(t - t_{st}) - 1] \quad (11.1)$$

C'est à peu près sous cette forme que la solution de DREW et col. et présentée par KLOTZ [K2] et VERMEULEN [V1]

$F = \exp [N_F(T-1)-1]$ avec $N_F = \frac{k_f a_p \tau}{\epsilon}$ et T le paramètre de percolation. Cette équation est valable pour

$$\frac{1}{N} \leq T \leq 1 + \frac{1}{N} \quad (\text{figure 8})$$

5.2 - LE MODELE DE VERMEULEN (1953) (diffusion interne)

VERMEULEN [V2] reprend la solution exacte de WICKE

$$y = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp - \frac{4D_s \pi^2}{d_p^2 n^2} (\Delta t) \quad (11.2)$$

et approche cette solution par

$$y = (1 - \exp - \Delta \theta_1)^{1/2}$$

où $\Delta \theta_1 = k_p a_p \Delta t = k_p a_p (t - \tau)$, ou introduisant

$$N_R = k_p a_p t_{st}$$

et

$$\theta^* = \frac{t - \tau}{t_{st}}$$

$$y = \{1 - \exp - \Delta [N_R(\theta^*)]\}^{1/2} = \sqrt{1 - \exp - N_R(\theta^* - \theta_o^*)}$$

Note - GLUECKAUF [G2] présente une solution du problème en termes de la contribution à la hauteur équivalente à un plateau théorique des divers processus. Pour le cas de la diffusion externe, le résultat présenté est dans la notation de GLUECKAUF

$$v = \left(\frac{Q + \epsilon C_0}{C_0}\right) AL \left\{1 - \frac{\Delta_f}{2L} \left[\frac{1}{r-1} \ln F - \frac{1}{1-r} \ln \frac{F}{F-1} - 1 \right] \right\}$$

où v = volume de solution passé (ml)

$$\Delta_f = \frac{4U\delta r}{3D_L} \left(\frac{Q/C_0}{Q/C_0 + \epsilon}\right)^2 \quad \text{contribution à la HETP due à la diffusion externe}$$

Dans notre notation $\frac{\Delta_f}{2L} = \frac{U}{AL(k_f a_p)}$ et si $\epsilon C_0 \ll Q$ on aura $t_{st} = \tau \frac{Q}{\epsilon C_0}$.

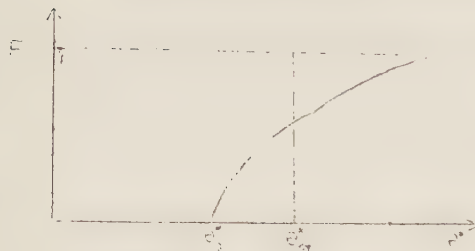
Si on introduit $N'_F = k_f a_p \frac{Q}{Q}$ on retrouve pour le cas irréversible $r = 0$

le résultat (11.1) de DREW et col.

La différentiation de cette équation fait apparaître la "force motrice" quadratique introduite par Vermeulen

$$\frac{dy}{d(\Delta\theta_1)} = \frac{1-y^2}{2y}$$

Dans l'hypothèse d'un front stable, on est conduit à la relation



$$\theta_{st}^* = \theta_o^* + \int_{\theta_o^*}^{\infty} (1-F) d\theta^*$$

$$\text{et} \\ \theta_o^* = \theta_{st}^* - 0.614$$

d'où finalement

$$F = y = \{1 - \exp[-N_R(\theta^* - \theta_o^*)]\}^{1/2} \quad (11.3)$$

Dans le cas d'une force motrice linéaire, on retrouve

$$\frac{dy}{d(\Delta\theta_1)} = 1-y \quad \text{et} \quad y = 1 - \exp[-N_R \theta^*]$$

et finalement

$$F = 1 - \exp[-N_R(\theta^* - \theta_o^*)] \quad (11.4)$$

avec

$$\theta_o^* = \theta_{st}^* - \frac{1}{N_R}$$

qui peut se mettre sous la forme

$$F = 1 - \exp[-N_R(T-1)-1]$$

valable pour $T \geq 1 - \frac{1}{N}$ et graphiquée sur la figure (9).

5.3 - LE MODELE DE BONNETAIN et col. (1972) (dispersion axiale+diffusion interne)

BONNETAIN et col. [B2] ont étudié le cas où l'équilibre à l'interface liquide solide est irréversible en tenant compte des processus de dispersion axiale et diffusion interne. Ainsi, l'équation de bilan de matière

$$D_i \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = u_i \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (11.5)$$

et la loi cinétique

$$\frac{dq}{dt} = k_p a_p (q_i - q) \quad \text{ou} \quad \frac{dy}{dt} = k_p a_p (1-y) \quad (11.6)$$

L'hypothèse du front stationnaire se traduit par

$$c(z,t) = c(z+\Delta z, t+\Delta t)$$

d'où par un développement en série de TAYLOR

$$\frac{\partial c}{\partial z} = -\frac{1}{W} \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{avec} \quad W = \frac{u_i \epsilon C_o}{\epsilon C_o + Q} \quad (\text{vitesse de propagation du front})$$

L'équation de bilan devient

$$-\frac{D_i}{u_i} \left[1 + \frac{q_o^*}{\epsilon C_o}\right] \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} - \frac{q_o^*}{\epsilon C_o} \left[\frac{\partial F}{\partial t} - \frac{\partial y}{\partial t}\right] = 0$$

L'intégration de cette équation avec les conditions aux limites

$$t \rightarrow \infty \quad F \rightarrow 1 \quad \text{et} \quad y \rightarrow 1$$

et dans le cas simple où $\epsilon C_0 \ll q_0^*$ devient

$$-\frac{D_i}{u_i} \frac{q_0^*}{\epsilon C_0} \frac{dF}{dt} - F + y = 0 \quad (11.7)$$

La résolution des équations (11.6) et (11.7) conduit, compte tenu des conditions aux limites

$$F = y = 0 \quad \text{jusqu'à} \quad t = t_0$$

$$F = y = 1 \quad t \rightarrow \infty$$

à

$$F = 1 - \frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1} [\alpha_2 \exp - \alpha_1 (t - t_0) - \alpha_1 \exp - \alpha_2 (t - t_0)] \quad (11.8)$$

avec

$$\alpha_2 = k_p a_p \quad \text{et} \quad \alpha_1 = \frac{u_i^2}{D_i} \frac{\epsilon C_0}{q_0^*}$$

Sur la figure 10, on montre l'influence d'une augmentation du débit, c'est à dire de α_1 (courbes 1 et 2) et de la diffusion interne (courbes 3 et 2) à $\alpha_1 = \text{constante}$.

Cette solution se trouve aisément par explication de la transformée de Laplace au système d'équations (11.6) et (11.7) en introduisant les variables suivantes

$$\begin{aligned} t_{st} &= \tau \left[1 + \frac{q_0^*}{\epsilon C_0} \right] \simeq \tau \frac{q_0^*}{\epsilon C_0} & \theta^* &= \frac{t}{t_{st}} \\ Pe &= \frac{u_i L}{D_i} & N_R &= k_p a_p t_{st} & \hat{\theta}^* &= \theta^* - \theta_o^* = \frac{t}{t_{st}} - \frac{t_0}{t_{st}} \end{aligned}$$

on obtient

$$F(\hat{\theta}^*) = 1 - \frac{Pe}{Pe - N_R} \exp - N_R \hat{\theta}^* + \frac{N_R}{Pe - N_R} \exp - Pe \hat{\theta}^* \quad (11.9)$$

Simplifications

1 - Si $Pe = \infty$ (dispersion axiale négligeable) on retrouve

$$F = 1 - \exp - N_R \hat{\theta}^* \quad (11.10)$$

Cette solution est celle de GLUECKAUF et COATES [G1] pour une isotherme irréversible. En effet dans la notation de Vermeulen, on a dans ce cas

$$F = 1 - \exp - [N_R (T - 1) + 1] \quad (11.10')$$

Si on considère comme précédemment $\epsilon C_0 \ll Q$, on a

$$T = \frac{t}{t_{st}}$$

et la solution devient

$$F = 1 - \exp - \{k_p a_p (t - t_{st}) + 1\}$$

qui est bien l'équation (11.10) ; en effet

$$F = 1 - \exp(-N_R \hat{\theta}^*) = 1 - \exp(-k_p a_p (t - t_o))$$

et d'autre part

$$t_o = t_{st} \left[1 - \frac{1}{N_R} \right]$$

d'où

$$F = 1 - \exp(-k_p a_p (t - t_{st} + \frac{t_{st}}{N_R})) = 1 - \exp(-[k_p a_p (t - t_{st}) + 1])$$

2 - Si $N_R = \infty$ (cinétique infiniment rapide)

$$F(\hat{\theta}^*) = 1 - \exp(-Pe \hat{\theta}^*)$$

Extrapolation des résultats

Le temps t_o appelé "temps de perçage" (breakthrough point) est une donnée importante pour le calcul des colonnes. Il est donc important de relier ce paramètre aux facteurs intéressants (concentration totale, débit, etc...). On a

$$t_{st} = t_o + \int_{t_o}^{\infty} (1-F) dt = t_o + \frac{Pe + N_R}{Pe N_R} t_{st}$$

et si on écrit

$$D_i = m u_i = m \frac{U}{\epsilon A}$$

$$t_o = t_{st} \left(1 - \frac{Pe + N_R}{Pe N_R} \right) = - \frac{1}{k_p a_p} + \frac{q_o^* A}{UC_o} [L-m] \quad (11.11)$$

Si on graphique t_o en fonction de $1/UC_o$, on peut calculer, à partir de l'ordonnée à l'origine, le coefficient de diffusion interne

$$D_s = \frac{k_p a_p dp^2}{60}$$

et à partir de la pente de la droite, on calcule m , d'où le coefficient de dispersion axiale.

5.4 - LE MODELE DE HALL ET Col. (1966)

HALL et col. [H2] considère que les processus qui contrôlent la cinétique d'échange sont la diffusion dans les pores des particules et la diffusion externe. Dans le cas particulier d'une isotherme irréversible, le grain sera saturé par couches successives*. Si la sphère déjà saturée a le rayon r_i , on a pour



$$\left. \begin{array}{ll} r_i < r < R & \frac{\partial y}{\partial t} = 0 \\ r = r_i & \frac{\partial y}{\partial t} = \\ \text{Alors} & \\ r_i < r < R & y = 1 \\ r < r_i & y = 0 \end{array} \right| \quad (11.12)$$

* Ceci est analogue au modèle "unreacted core" des réactions gaz-solide.

1 - Les équations du problème présentées ci-dessus, traduisent la vitesse de la diffusion dans une sphère poreuse et uniforme

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_r = \frac{D_{\text{pore}} (1-t) C_0}{Q r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_t \right] \quad (a)$$

2 - La concentration moyenne dans le solide

$$\bar{y} = \frac{3}{R^3} \int_0^R y r^2 dr \quad (b)$$

La différentiation de l'équation (b) conduit à

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = \frac{3}{R^3} \int_0^R \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_r r^2 dr \quad (c)$$

et finalement, compte tenu de (a)

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = \frac{3 D_{\text{pore}} (1-\epsilon) C_0}{Q R} \left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_t \Big|_R \quad (m)$$

Compte tenu des conditions (11.12), l'intégration de (b) donne

$$\bar{y} = F = \frac{R^3 - r_i^3}{R^3}$$

et on peut définir une variable ξ

$$\frac{r_i}{R} = (1-F)^{1/3} = \xi \quad (e)$$

L'équation (a) devient

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_t \right] = 0 \quad \text{soit} \quad r^2 \left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_t = g \quad (d)$$

Avec les conditions aux limites $F = F_s, r = R$
 $F = 0, r = r_i$

l'intégration de (d) conduit à

$$g = \frac{F_s}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R}} \quad (h)$$

L'introduction des variables

$$T = \frac{C_0 (V - v\epsilon)}{Qv} \quad (i)$$

$$N_{\text{pore}} = 15 D_{\text{pore}} (1-\epsilon) v / R^2 U \quad (j)$$

$$N_F = k_f a_p \frac{v}{U} \quad (l)$$

La combinaison des équations (e)(d)(h)(m)(i)(j) conduit à

$$\frac{dF}{dT} = \frac{3 N_{\text{pore}}}{15} \frac{F_s}{\xi^{-1} - 1} \quad (s)$$

3 - L'équation du flux externe

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = k_f a_p \frac{C_0}{Q} (F - F_s)$$

compte tenu des équations (l)(s), il en résulte

$$F_s = F - \frac{1}{N_F} \frac{dF}{dT}$$

et (s) devient

$$N_{\text{pore}} dT = \frac{15}{3} (1-F)^{-1/3-1} \frac{dF}{F} + \frac{N_{\text{pore}}}{N_F} \frac{dF}{F}$$

L'intégration de cette équation et l'évaluation de la constante d'intégration par

$$\int_0^{\infty} (1-F) dT = \int_0^1 T dF = 1$$

permet d'écrire

$$N_{\text{pore}} (T-1) = \phi(F) + \frac{N_{\text{pore}}}{N_F} (\ln F + 1) \quad (k)$$

d'où $\phi(F) \simeq 2,39 - 3,59 \sqrt{1-F}$

Simplifications

a) Diffusion externe négligeable

Dans ce cas $N_F \rightarrow \infty$ et

$$\phi(F) = N_{\text{pore}} (T-1)$$

d'où

$$F = 1 - \left(\frac{1}{3.59} \right)^2 [2.39 - N_{\text{pore}} (T-1)]^2 \quad (k.1)$$

b) Diffusion dans les pores négligeables

On a alors $N_{\text{pore}} \rightarrow \infty$ et l'équation (k) devient

$$T-1 = \frac{1}{N_F} (\ln F + 1)$$

$$N_F (T-1) - 1 = \ln F$$

$$F = \exp [N_F (T-1) - 1] \quad (k.2)$$

qui est la solution de DREW et col.

6 - CONCLUSION

Dans la revue des modèles type "cinétique physique" qu'on vient de présenter, on a mis l'accent sur les cas où il est possible de trouver une solution analytique de la réponse du système à un échelon. Pour le cas d'une isotherme linéaire d'autres types de modèles existent (modèle MCE, PDE, etc...) qui permettent l'obtention des paramètres dans le domaine de Laplace [V3, V4, K3].

Le cas d'une isotherme irréversible avec dispersion axiale et le modèle des mélangeurs en cascade seront étudiés plus en détail dans le chapitre concernant l'étude théorique de l'échange d'ions avec dispersion axiale.

On peut toutefois remarquer que les modèles à isotherme linéaire peuvent se grouper sous une forme simple (ROSEN) avec des extensions et simplifications dont on reparlera dans la conclusion finale.

Par contre, dans les modèles à isotherme non linéaire, il n'est pas toujours facile de trouver des solutions analytiques et qu'une grande partie de celles-ci font intervenir l'hypothèse du front stationnaire.

BIBLIOGRAPHIE

- A1 ANZELIUS A.
 ' Über Erwärmung vermittelt durchströmender medien
 Z. Angew. Math. Meeh. 6, 291 (1926)
- A2 AMUNDSON N. et LAPIDUS L.
 Mathematics of adsorption in beds. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns
 J. of Phys. Chem. 56, 984 (1952)
- B1 BABCOCK R. et col.
 Longitudinal dispersion mechanisms in packed beds
 A.I.Ch.E. Journal 12 (5) 922 (1966)
- B2 BONNETAIN L. et col.
 Influence de la dispersion axiale dans une colonne adsorbante
 C.R. Acad. Sc. Paris T 274 (8), 752 (1972)
- C1 CONVERS A.
 Adsorption des hydrocarbures en lit fixe sur tamis moléculaires
 Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Nancy (1964)
- C2 CARSLAW H. et JAEGER J.
 Conduction of heat in solids - Oxford University Press (1959)
- D1 DU DOMAINE J., SWAIN R. et HOUGEN O.
 "Cation exchange water softening rates"
 Ind. Eng. Chem. 35 (5) 546 (1943)
- F1 FURNAS C.
 Heat transfer from a gas stream to a bed of broteen solids
 Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 24, 142 (1930)
- G1 GLUECKAUF et COATES
 The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation
 J. Chem. Soc. 1315 (1947)
- G2 GLUECKAUF E.
 Principles of operation of ion exchange columns in "Ion exchange and its applications" - Soc. Chem. Ind. London (1955)
- H1 HOUGEN O. et MARSHALL W.
 Adsorption from a fluid stream flowing a stationary granular bed
 Chem. Eng. Progress 43 (4), 197 (1947)
- H2 HALL K. et col.
 Pore and solid diffusion Kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions
 Ind. Eng. Chem. Fund. 5 (2) 212 (1966)
- I1 IKEDA K. et col.
 La courbe de percée de l'adsorption en lit fixe pour une isotherme favorable - Chem. Eng. Sci. 28, 227 (1973)

- K1 KAWAZOE K. et KAWAI T.
Axial dispersion in packed bed wherein mass transfert between fluid and particles exists - Kagaku Kōgaku 32, 1122 (1968)
- K2 KLOTZ I.
The adsorption wave - Chemical Reviews, 241 (1946)
- K3 KUCERA E.
Contribution to the theory of chromatography. Linear non equilibrium elution chromatography. Journal of Chromatography 19, 237 (1965)
- L1 LAPIDUS L. et ROSEN J.B.
Experimental investigations of ion exchange mechanisms in fixed beds means of an asymptotic solution
Chem. Eng. Prog. Symp. Series 50 (14), 97 (1954)
- M1 MICKLEY H., SHERWOOD T. et REED C.
Applied mathematics in chemical engineering - Mc Graw Hill (1957)
- M2 MASSALDI H. et GOTTIFREDI J.
Adsorption dans un lit fixe - Cas de trois résistances simultanées
Chem. Eng. Sci. 27, 1951 (1972)
- M3 MASAMUNE S. et SMITH J.M.
Adsorption rate studies - Interaction of diffusion and surface process
A.I.Ch.E. Journal 11 (1) 34 (1965)
- M4 MASAMUNE S. et SMITH J.M.
Adsorption of ethyl alcohol on silica gel
A.I.Ch.E. Journal 11 (1) 41 (1965)
- M5 MASAMUNE S. et SMITH J.M.
Transient mass transfer in a fixed bed
Ind. Eng. Chem. Fund. 3 (2) 179 (1964)
- R1 ROSEN J.B.
The admittance concept in the Kinetics of chromatography
The Journal of Chemical Physics 18 (12), 1587 (1950)
- R2 ROSEN J.B.
Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles - J. Chem. Phys. 20 (3), 387 (1952)
- R3 ROSEN J.B.
General numerical solution for solid diffusion in fixed beds
Ind. Eng. Chem. 46 (8), 1590 (1954)
- S1 SCHUMANN T.
Heat transfer : a liquid flowing through a porous prism
J. Franklin Inst. 208, 405 (1929)
- T1 THIELE E.
Material or heat transfer between a granular solid and flowing fluid
Present status of the Theory - Ind. Eng. Chem. 38 (6), 646 (1946)
- V1 VERMEULEN T.
Separation by adsorption methods in Adv. Chem. Eng. vol. 2, 147
(1958) Academic Press

V2 VERMEULEN T.

Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion
Ind. Eng. Chem. 45 (8), 1664 (1953)

V3 VILLERMAUX J.

Analyse des processus chromatographiques linéaires à l'aide des modèles phénoménologiques
Eng. Chem. Sci. 27, 1231 (1972)

V4 VILLERMAUX J. et col.

Modèle représentatif de la DTS dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes
Chem. Eng. Sci. 24, 1097 (1969)

W1 WICKE F.

Empirische und theoretische untersuchungen der sorptions geschwindigkeit von gasen an porösen stoffen I et II
Kolloid Z, 86, 167 (1939)
86, 295 (1939)

NOMENCLATURE

a coefficient dans l'expression de l'isotherme de Langmuir

$a_p = \frac{6}{d_p}$ surface spécifique de la particule (cm^{-1})

$Bi = \frac{R \text{ kgK}}{D}$ nombre de BIOT

c concentration dans la solution

c_i, c_s concentration de la solution à l'interface liquide-solide

c_o concentration à l'entrée de la colonne

C'_g concentration extraparticulaire du fluide

C' concentration intraparticulaire du fluide

$C = \frac{C_e - C'}{C_e}$

d_p diamètre de la particule (cm)

D_i coefficient de dispersion axiale basé sur la section remplie ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)

D_e diffusivité effective (KAWAZDE)

D_a nombre de Damköhler

$F = \frac{C}{C_o}$ sans dimensions

$F_o = \frac{t_D}{R^2}$

$H = \frac{D_i \epsilon}{K}$

$H' = \frac{LD}{uR^2}$

j_d facteur de Chilton-Colburn

$K' = \frac{u_i \epsilon}{K}$

$K = \frac{Q}{C_o}$ pente de l'isotherme

k_f coefficient de transfert dans le film (cm/sec)

K_f coefficient global de transfert (cm/sec^{-1})

K_s coefficient de transfert de matière dans le solide (cm/sec^{-1})

L longueur de la colonne (cm)

M constante d'équilibre d'adsorption

$NT = \frac{k_f a_p}{Q} C_o (t - \frac{Z}{u_i})$

$N_F = \frac{(k_f a_p) z}{\epsilon u_i C_o}$ nombre d'unités de transfert de matière par diffusion dans le film

$N'_F = k_f a_p \frac{C_o}{Q}$ (sec^{-1})

$N_R = k_p a_p t_{st}$

p exposant dans l'expression de l'isotherme de Freundlich

- $Pe = \frac{u_i L}{D_i}$ nombre de Peclet
 q concentration dans le solide (meq/ml lit)
 Q capacité totale du solide (meq/ml lit)
 r distance radiale dans la particule (cm)
 R rayon de la particule (cm)
 $R_f = \frac{R}{3k_f} = \frac{1}{k_f a_p}$ (sec) résistance due au film entourant la particule
 r inverse de la constante d'équilibre en échange d'ions
 s paramètre de Laplace, $s=a+ib$
 t temps (sec)
 T paramètre de percolation $T = \frac{C_0 (V-v_\epsilon)}{Qv}$ (d'après Vermeulen)
 t_{st} temps stoechiométrique (sec)
 u vitesse en fût vide (cm/sec)
 u_i vitesse interstitielle du fluide (cm/sec)
 V volume de solution passé (ml)
 v volume du lit (ml)
 V_F vitesse du front (cm/sec⁻¹)
 $\bar{x} = \gamma x'$
 $x = z/L$
 $x' = \frac{z}{\epsilon u_i}$, $x' = \frac{j_D}{B_i} x$
 $y = q/Q$ sans dimensions
 $y = \sigma \theta'$
 $y' = 2(F_0 - H'x)$
 z distance dans la colonne (cm)
 W vitesse de propagation du front (cm/sec⁻¹)

NOMENCLATURE

$$\alpha_1 = \frac{u_i^2}{D_i} \frac{\epsilon C_o}{Q} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$\alpha_2 = k_p a_p \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$\gamma = \frac{3DK}{R^2} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$\eta = r/R \text{ sans dimensions}$$

$$\lambda = \sqrt{\beta/\sigma}$$

$$\lambda' = \epsilon/K$$

$$\lambda^* = \epsilon/k+\epsilon$$

$$\sigma = 2D/R^2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$\sigma^2 \text{ variance de la courbe E}$$

$$\tau \text{ temps de passage (sec)}$$

$$\theta' = t - \frac{z}{u_i} \text{ (sec)}$$

$$\theta = t/\tau$$

$$\tau' = \frac{W^2}{D_i} \frac{Qt}{\epsilon C_o} \text{ sans dimensions}$$

$$v = \gamma R_f$$

$$v' = 1/B_i$$

$$\mu_n \text{ moments d'ordre n de la courbe E}$$

Fonctions

$$\text{erf } x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\bar{F}(s) = \int_0^\infty e^{-st} F(t) dt$$

$$J(x,y) = 1 - \int_0^x e^{-y-\xi} I_0(2\sqrt{y\xi}) d\xi$$

$$G(s) \text{ fonction de transfert d'un système}$$

$H_1(\lambda, v)$

$H_2(\lambda, v)$

$H_{D1}(\lambda)$ définies dans le texte (modèle de Rosen)

$H_{D2}(\lambda)$

G_1 définies dans le texte (modèle de Babcock)

G_2

III - LES MODELES BASES SUR LA THEORIE DES PLATEAUX

1.A - Théorie de Martin et Synge

B - Traitement de Mayer et Tompkins

2 - Travaux de Michaels et Moison et col. (analogie entre la zone d'échange et une opération à contre-courant)

3 - Modèle de Caude

4 - Application des études de Michaels et Moison à l'interprétation de quelques résultats expérimentaux

5 - Conclusion

FIGURES

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

LES MODELES BASES SUR LA THEORIE DES PLATEAUX

Dans ce qui suit, on reprendra la théorie classique de Martin et Synge basée sur la notion de "Plateau théorique". On dira avec GIDDINGS [G3] que l'utilisation de ce modèle nous donne un paramètre (HEPT) qui caractérise l'étalement d'un pic chromatographique mais qui ne décrit pas la dynamique de la colonne (ce modèle ne tient pas compte des effets de la taille des particules, hydrodynamique, etc...).

1.A - THEORIE DE MARTIN et SYNGE

D'après ces auteurs [M1] la hauteur d'un plateau est "l'épaisseur d'une couche telle que la solution qui sort du plateau est en équilibre avec la concentration moyenne du soluté dans la phase stationnaire". Ils considèrent une unité de masse de soluté dans le premier plateau et l'élution de cette masse par du solvant pur. Si la constante de partage entre la concentration dans la phase stationnaire q et la concentration de la phase mobile c est k , et le volume d'éluant est divisé en n fractions contenant chacune Δv_i , la quantité dans la phase stationnaire dans chaque plateau sera exprimée par un terme du développement d'un binôme

$$q_{N+1} = \frac{N! \left(1 - \frac{v}{nV}\right)^{n-N} \left(\frac{v}{nV}\right)^N}{N! (n-N)!} \quad (1)$$

où q_{N+1} est la concentration dans la phase stationnaire du plateau $N+1$ après avoir passé n fraction d'éluant.

v est le volume passé $v = n v_i$

$$V = H [A_M + K A_S] \quad \text{avec } H \rightarrow \text{hauteur du plateau}$$

$A_M, A_S \rightarrow$ aires occupées par les phases mobiles et stationnaires

Pour n grand et utilisant l'approximation de Stirling

$$N! = e^{-N} N^N \sqrt{2\pi N}$$

on trouve

$$q_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{v}{NV}\right)^N \exp\left(N - \frac{v}{V}\right) \quad (2)$$

Le maximum de cette distribution correspond à

$$\frac{v_{\max}}{NV} = 1$$

sa valeur

$$q_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}$$

On peut encore écrire que la concentration maximale dans l'effluent est

$$c_{\max} = \frac{1}{v_{\max}} \sqrt{\frac{N}{2\pi}}$$

et que la distribution à la sortie de la colonne de N plateaux est :

$$c = c_{\max} \exp - \frac{N}{2} \frac{(v - v_{\max})^2}{v v_{\max}} \quad (3)$$

qui est l'expression d'une courbe de GAUSS*

La largeur de la bande éluée Δv résulte de

$$\int_{v_{\max} - \frac{\Delta v}{2}}^{v_{\max} + \frac{\Delta v}{2}} c \, dv = 0.999$$

et après le calcul de cette intégrale, on a

$$\Delta v = \frac{8v_{\max}}{\sqrt{N}} \quad (4)$$

la largeur du pic est inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre de plateaux.

On peut définir l'efficacité de la colonne par le rapport $\Delta v/v_{\max}$ (en distillation il est bien connu qu'étant donnée une colonne, l'efficacité augmente si elle contient un nombre de plateaux plus grand)

$$\frac{\Delta v}{v_{\max}} = \frac{\theta}{\sqrt{N}}$$

On peut donc déterminer une hauteur équivalente à un plateau théorique (HETP) par

$$\text{HETP} = \frac{L}{N}$$

après avoir calculé N à partir de $c_{\max}$.

Ces résultats sont courants dans la littérature [T1,G3, etc...].

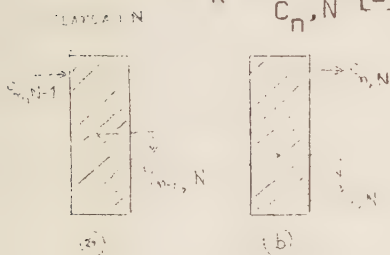
1.B - MAYER et TOMPKINS [H4] considèrent un fonctionnement intermittent de la colonne. Si on pose

$$k = \frac{q_{n,N}}{c_{n,N}} [E]$$

où $q_{n,N}$, $c_{n,N}$ sont les concentrations dans le plateau N après avoir passé la $n^{\text{ème}}$ fraction de volume

et on regarde de près le plateau N on observe les étapes suivantes

- 1) - Après le passage de la $n-1^{\text{ème}}$ fraction l'état du solide est $q_{n-1,N}$ (état a)
- 2) - Quand la $n^{\text{ème}}$ fraction arrive au plateau N ($c_{n,N-1}$) il y a une mise en équilibre et à la fin l'état du solide est $q_{n,N}$ et l'effluent $c_{n,N}$ (état b)



* Si on pose $x = \frac{v - v_{\max}}{\sqrt{v v_{\max}}} \sqrt{N}$ et $y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{c}{c_{\max}} = \frac{vc}{\sqrt{N}}$

on a bien $y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{x^2}{2}$

Le bilan de matière est alors

$$c_{n,N-1} + q_{n-1,N} = q_{n,N} + c_{n,N}$$

Quand la première fraction de volume arrive dans la colonne, on a pour ce que l'on appellera le plateau 0

$$0 + 1 = c_{1,0} + q_{1,0}$$

et compte tenu de l'équation [E]
$$c_{1,0} = \frac{1}{1+k}$$

Après le passage de la 2^{ème} fraction de volume

$$0 + \frac{k}{1+k} = c_{2,0} + q_{2,0} \quad \text{d'où} \quad c_{2,0} = \frac{k}{(1+k)^2}$$

Des bilans analogues pour les 1,2 ... N plateaux permettent d'écrire

$$c_{n,N} = \frac{(n+N-1)!}{(n-1)!N!} \frac{k^{n-1}}{(1+k)^{n+N}}$$

ou utilisant la formule de Stirling

$$c_{n,N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(N+n-1)^{N+n-1/2}}{(n-1)^{n-1/2} N^{N+1/2}} \frac{k^{n-1}}{(1+k)^{n+N}}$$

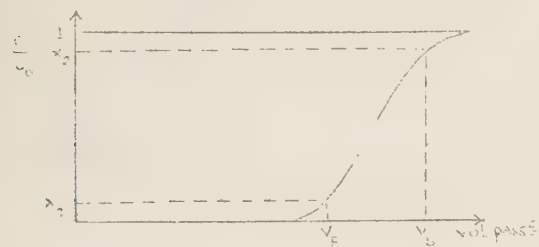
avec $c = c_{\max}$ quand $n = N$ soit

$$c_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nk(1+k)}}$$

Ce traitement a été repris par NACHOD [N1] en particulier.

2 - TRAVAUX DE MICHAELS ET MOISON et COL.

Le traitement de MICHAELS [M2] repose sur l'analogie entre la "zone d'échange" en échange d'ions et une opération de contre-courant. Ainsi dans une opération de distillation, on a



$$\text{HETP} \approx \frac{L}{N} \quad (5)$$

alors qu'en échange d'ions la relation doit s'écrire

$$\text{HUT} = \frac{Z_E}{\text{NUT}} \quad (6)$$

où Z_E est la "largeur" de la zone d'échange.

Le calcul de Z_E conduit d'après MOISON [M3] à

$$Z_E = \frac{(V_s - V_E) C_0}{A(Q + \epsilon C_0)} \quad \text{ou dans notre notation avec } \theta^* = \frac{t}{t_{st}}$$

$$Z_E = L (\theta_s^* - \theta_E^*) \quad (7)$$

Par contre le calcul de NUT conduit à des expressions différentes suivant les mécanismes en jeu. Ainsi, MICHAELS s'appuyant sur l'analogie déjà men-

tionnée, écrit le bilan de matière suivant :

$$U_S (C_O - C_\infty) = U_R (Q - q_\infty) \quad \text{d'où } C_O = \frac{U_R Q}{U_S} \quad (8)$$

où Q est la concentration dans la résine en équilibre avec C_O .

En un point de la colonne

$$U_S c = U_R q \quad (9)$$

Si le transfert de matière dans le film contrôle le processus

$$- U_S dc = (k_f a) A (c - c^*) dz \quad (10)$$

et si la constante d'équilibre s'exprime par

$$k = \frac{(C_O - c^*)}{c^*} \frac{q}{(Q - q)} \quad (11)$$

la résolution du système d'équations (8-11) conduit à

$$\frac{(k_f a) A}{U_S} dz = \frac{c - (\frac{k}{k-1}) C_O}{c(C_O - c)} dc$$

L'intégration entre 0 et z_E d'une part et C_1 et C_2 d'autre part conduit à

$$NUT = \frac{k_f a A Z_E}{U_S} = \frac{k}{k-1} \ln \left[\left(\frac{C_O - C_1}{C_O - C_2} \right) \left(\frac{C_2}{C_1} \right) \right] - \ln \left[\frac{C_O - C_1}{C_O - C_2} \right] \quad (12)$$

Normalement on prend $C_1 = 0.05 C_O$ et $C_2 = 0.95 C_O$ d'où

$$NUT = \frac{K}{K-1} \ln 19^2 - \ln 19$$

Par contre MOISON et col. [M3] considèrent une loi cinétique du type Thomas et aboutissent à

$$NUT' = \frac{K}{K-1} \ln \left(\frac{C_O - C_1}{C_O - C_2} \right) \left(\frac{C_2}{C_1} \right) \quad (13)^*$$

$$\text{soit } NUT' = \frac{K}{K-1} \ln 19^2 \quad (13')$$

$$\text{avec } NUT' = \frac{(K_L a) A Z_E}{U_S} \quad \text{et} \quad K_L a = \frac{1}{\frac{1}{k_f a} + \frac{C_O}{K D (k_R a)}}$$

C'est l'expression (13') que GONDO [G1, G2] a utilisé dans ses articles sans précautions ; c'est à dire il n'a pas montré auparavant que les fronts de perçage obéissaient au modèle de Thomas.

* Pour les valeurs de K pas trop éloignées de 1 cette équation a la forme de l'équation de FENSKE en distillation

$$N = \frac{\ln \frac{x_2}{x_1} \frac{1-x_1}{1-x_2}}{\ln \alpha} \quad \text{où } \alpha \text{ (volatilité relative) joue le rôle de } K$$

$$\text{et } \ln \alpha \approx \frac{\alpha - 1}{\alpha}$$

3 - MODELE DE CAUDE

Récemment, CAUDE [C1] a développé un "modèle chromatographique" d'une colonne de distillation. Il considère que la colonne de distillation fonctionne d'une façon discontinue, avec

- 1 - Transfert de la phase vapeur du plateau N au plateau N+1
- 2 - Mise en équilibre des phases dans chaque plateau
- 3 - Transport du liquide du plateau N+1 au plateau N
- 4 - Nouvelle mise en équilibre des phases qui conduit à l'état final

Ceci est équivalent au déplacement d'un "plateau" dans une colonne chromatographique.

A partir des bilans de matière il en déduit que la hauteur d'un plateau chromatographique est le double de celle d'un plateau de distillation

$$\frac{h_c}{h_D} = 2$$

et que le nombre de plateaux chromatographiques est donné par

$$N = \frac{\ln \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_1}{x_2}}{2 \ln K}$$

qui est la formule de FENSKE au facteur 2 près (cette formule est valable à reflux total).

Il a pu ainsi calculer la largeur de la zone d'échange en termes de nombre de plateaux ; toutefois il précise que ceci est applicable à des fronts stationnaires.

4 - APPLICATION DES ETUDES DE MICHAELS ET MOISON A L'INTERPRETATION DE QUELQUES

UNS DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

Prenons quelques expériences effectuées sur une résine anionique sous forme OH^- , le saturant étant HCl . Il s'agit d'un échange accompagné de neutralisation et on peut assimiler ce cas à celui d'une isotherme irréversible ($k=\infty$). Ces expériences ont été effectuées sur une colonne de 15 cm de longueur et 5.3 cm^2 de section. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

Exp. n°	Débit (ml/mn)	C_0 (meq/ml) $\times 10^2$	d_p (cm)	$\theta_s^* - \theta_E^*$	Z_E (cm)
1	4.76	1.527	0.06	0.212	3.18
2	45.5	1.527	0.06	0.480	7.20
3	10.6	1.4695	0.06	0.2825	4.24

On a en outre, compte tenu de $k=\infty$

$NUT = \ln 19^2 - \ln 19 = 3.94$ d'après l'équation de MICHAELS (12) et

$NUT' = 7.88$ d'après l'équation de MOISON (13)

On peut construire le tableau suivant compte tenu de la relation (6) pour le calcul de la hauteur d'unité de transfert.

Exp.n°	u_o (cm/s)	$Re_p = \frac{u_o d_p}{\nu}$	HUT (cm) (Michaels)	HUT' (cm) (Moison)
1	0.015	0.089	0.810	0.405
2	0.143	0.850	1.880	0.940
3	0.033	0.197	1.078	0.539

Il résulte que dans ce domaine de débit on a (figure 12)

$$Z_E = 14.55 u_o^{0.362} \quad (14)$$

et

$$\begin{aligned} \text{HUT (Michaels)} &= 3.69 u_o^{0.362} \\ \text{HUT' (Moison)} &= 1.845 u_o^{0.362} \end{aligned} \quad (\text{Figure (13)})$$

et finalement

$$\begin{aligned} k_f a \text{ (Michaels)} &= 0.271 u_o^{0.638} \text{ sec}^{-1} \\ (K_L a)' \text{ (Moison)} &= 0.542 u_o^{0.638} \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad \text{avec } a = \frac{6(1-\epsilon)}{d_p} \quad (15)$$

Si on compare les valeurs du coefficient de transfert de matière dans le film calculées à partir des équations (15), on remarquera qu'ils sont bien inférieurs à ceux proposés par CARBERRY* [C2]. Ainsi pour l'expérience n°2 l'équation de Carberry permet de calculer

$$k_f = 5.9 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

alors que l'on obtient par les équations (15)

$$k_f \text{ (Michaels)} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$K_L \text{ (Moison)} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

Ceci laisse apercevoir une influence de la dispersion axiale sur la "largeur de la zone d'échange". Comme dans les expressions précédentes, on ne tient pas compte de ce processus, il est normal que toute la résistance soit englobée dans le transfert dans le film, d'où un coefficient de transfert de matière plus faible que celui prévu par la théorie.

5 - CONCLUSION

On a exposé ci-dessus les grandes lignes de la théorie des plateaux d'après MARTIN et SYNGE. L'exploitation de cette théorie est simple; il suffit de calculer un nombre de plateaux N à partir de la concentration maximale d'un pic chromatographique et déduire la hauteur d'un plateau par la relation $H=L/N$. Les travaux de MAYER et TOMPKINS sont assez semblables de ceux de MARTIN et SYNGE, mais il considèrent un fonctionnement intermittent de la colonne.

* CARBERRY propose l'équation

$$\begin{aligned} Sh &= \frac{1.15}{\epsilon^{1/2}} Re^{1/2} Sc^{1/3} & \text{avec } Re &= \frac{u_o d_p}{\nu} & Sc &= \frac{\nu}{D} \\ & & Sh &= \frac{k_f d_p}{D} & k_f & \text{(cm/s)} \end{aligned}$$

Des travaux plus récents (Michaels et Moison) font appel à l'analogie entre la zone d'échange (dans l'hypothèse d'un front stationnaire) et une opération à contrecourant. Ceci donne lieu à quelques ambiguïtés et possibilités d'erreurs compte tenu du fait que le nombre d'unités de transfert dépend fortement de la loi cinétique considérée. C'est ainsi que l'on a pu relever dans la littérature des utilisations sans précautions des formules pour le calcul de NUT (GONDO). En tout cas par analogie à une opération à contrecourant où on a

$$HETP = \frac{L}{N}$$

on définit de façon analogue

$$HUT = \frac{Z_E}{NUT}$$

En outre, Moison présente les différents résultats de la littérature sous la forme

$$j_D = f(Re) \quad \text{avec} \quad j_D = \frac{1}{(HUT)_a} Sc^{2/3}$$

Ceci ne peut être vrai car les HUT calculés d'après MOISON et MICHAELS sont différents (à la limite si $K=\infty$ on a un rapport de 2 entre les HUT de ces auteurs).

En tout cas, malgré les travaux résumés ci-dessus l'analogie entre une opération en lit fixe et à contrecourant est loin d'être achevée. En particulier, PFEIFFER [P1] montre l'analogie parfaite entre l'échange d'ions et la distillation dans les expériences "batch", moyennant une représentation graphique judicieuse

$$\frac{R}{A+B} = + \left[\frac{B_s}{(A+B)_s} \right]$$

qui permet, à partir de deux états initiaux (de la résine et de la solution), de déterminer leurs compositions après équilibre. Mais jusqu'à ce jour on n'a pas trouvé l'analogie complète entre ces deux opérations (à lit fixe, et à contrecourant). En particulier, il est difficile de trouver l'analogue de l'azeotrope (de la distillation) en échange d'ions en lit fixe.

BIBLIOGRAPHIE

- C1 CAUDE M.
Contribution à l'étude de la séparation des isotopes du bore au moyen des résines échangeuses d'ions
Thèse, Paris VI (1972)
- C2 CARBERRY J.
A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds
A.I.Ch.E. Journal 6 (3), 460 (1960)
- G1 GONDO S. et KUSUNOKI K.
On the estimation of equilibrium stages of ion exchange fixed bed
Journal of Nuclear Science and Technology 6 (10), 567 (1969)
- G2 GONDO S.
Mass transfer in semicontinuous countercurrent operation of ion exchange moving bed
Memoirs of the faculty of Engineering Kyushu University 26 (3), 123 (1967)
- G3 GIDDINGS J.
Dynamics of chromatography, Part I, Principles and theory
Ed. M. Dekker (1965)
- M1 MARTIN A. et SYNGE R.
A new forme of chromatogram employing two liquids phases
Biochem Journal 35, 1358 (1941)
- M2 MICHAELS A.
Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange
Ind. Eng. Chem. 44 (8), 1922 (1952)
- M3 MOISON R. et O'HERN H.
Ion exchange kinetics
Chem. Eng. Prog. Symp. Series vol. 55 (24) 71 (1959)
- M4 MAYER S. et TOMPKINS E.
A Theoretical analysis of the column separations process
J. Am. Chem. Soc. 69, 2866 (1947)
- N1 NACHOD F. et SCHUBERT J.
Ion exchange technology, page 83
Academic Press (1956)
- P1 PFEIFFER P.
A graphical method for calculating ion exchange columns
Chem. Eng. Sci. 2 (2), 45 (1953)
- T1 TREMILLON B.
Les séparations par les résines échangeuses d'ions
Gauthier-Villars (1965)

NOMENCLATURE

A	section de la colonne (cm ²)
A _M	aire occupée par la phase mobile
A _S	aire occupée par la phase stationnaire
a = $\frac{6(1-\epsilon)}{d_p}$	aire interfaciale (cm ⁻¹)
c ₁	concentration dans l'effluent
H	hauteur d'un plateau (cm)
HUT	hauteur d'une unité de transfert
j _D	facteur de Chilton-Colburn, sans dimensions
k	coefficient de partage entre les phases stationnaire et mobile
K	constante d'équilibre suivant la loi d'action de masse
(k _f a)	coefficient de transfert dans le film (sec ⁻¹)
K _L a	coefficient global de transfert de matière (sec ⁻¹)
(k _R a)	coefficient de transfert de matière dans la résine (sec ⁻¹)
L	longueur de la colonne (cm)
n	nombre de fractions que contient le volume passé v (v=nΔv ₁)
N	nombre de plateaux
NUT	nombre d'unités de transfert
q _N	concentration dans le plateau N
R	groupements actifs de la résine (meq/ml)
Re	nombre de Reynolds, sans dimensions
U _R	débit de résine
U _S	débit de solution
t	temps
t _{st}	temps stoechiométrique
v	volume passé (ml)
V _E	volume correspondant à c=0.05 C ₀
V _S	volume correspondant à c=0.95 C ₀
Z _E	largeur de la zone d'échange (cm)

2 - CONCLUSION GENERALE

La revue que l'on vient de présenter sur les modèles des colonnes échangeuses d'ions permet de dégager, en résultat de notre classification, les "noyaux" des différents modèles. En particulier, pour les modèles "type cinétique chimique", on peut, à partir de la solution de Thomas que fait intervenir une loi cinétique complexe, déduire les divers modèles présentés dans le texte suivant une évolution chronologique. Rappelons les équations du modèle de Thomas

MODELE DE THOMAS

Equations

$$u_1 \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 [c(Q-q) - r q (C^0 - c)]$$

et sa solution, dans la notation de Vermeulen, pour une opération de saturation

$$F = \frac{J(rN, NT)}{J(rN, NT) + e^{(r-1)N(T-1)} [1 - J(N, rNT)]} = \frac{J(rN, NT)}{D}$$

$$y = \frac{1 - J(NT, rN)}{D}$$

Cette solution englobe les divers modèles cinétiques. Ainsi on retrouve comme cas particuliers

a) r=0 (front stable)	$F = \frac{\exp NT}{\exp NT + (\exp N) - 1}$	Solution de BOHART et ADAMS
b1) r=1 (isotherme linéaire)	$F = J(N, NT)$	Solution de WALTER
b2) r=1, N et NT grands	$F = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf}(\sqrt{NT} - \sqrt{N})]$	Solution de KLINKENBERG
c) r grand (front dispersif)	$F = \frac{\sqrt{\frac{K}{T}} - r}{1 - r}$	Solution de WALTER

De la même façon dans le groupe de modèles du "type cinétique physique", à isotherme linéaire, on peut associer les modèles de ROSEN, BASCOCK et MASSALDI sous une forme unique

$$F(x', \theta') = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp A \sin B \frac{d\lambda}{\lambda}$$

où A et B sont regroupés dans le tableau suivant :

MODELE	MECANISMES	A	B
ROSEN	Diffusion interne+diffusion externe	$-\gamma x' H_1$	$\sigma \theta' \lambda^2 - \gamma x' H_2$
BABCOCK	Ceux de Rosen + dispersion axiale	$-\gamma x' H_1 + G_1$	$\sigma \theta' \lambda^2 - \gamma x' H_2 + G_2$
MASSALDI	Ceux de Rosen + cinétique d'adsorption	$-x' H_1$	$\frac{D_a}{M} y' \lambda^2 - x' H_2$

Les variables de chaque modèle sont définies dans le texte mais signalons encore une fois que x' , H_1 et H_2 dans le modèle de Massaldi sont différents de ceux de Rosen et Babcock. Toutefois en l'absence de dispersion axiale $G_1 = G_2 = 0$ et les modèles de Babcock et Rosen deviennent identiques. En outre, si la diffusion interne est négligeable, la solution de Rosen s'identifie à celle d'Anzelius. D'autre part, l'expression asymptotique du modèle de Babcock (pour z grand) se met sous la forme :

$$F = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf} \Psi] \quad \text{avec} \quad \Psi = \frac{V_F \sqrt{t} - \frac{z}{\sqrt{t}}}{2 \sqrt{D_e}}$$

où la diffusivité effective D_e tient compte des 3 mécanismes en jeu. A partir de cette expression on trouve des expressions semblables quand il n'y a qu'une résistance.

a) Dispersion axiale seule

$$F = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \sqrt{Pe} \frac{1 - \theta^*}{2 \sqrt{\theta^*}} \right] \quad \text{(solution de Wicke)} \quad \text{avec} \quad D_e = D_{ax} \frac{\epsilon}{k + \epsilon} \quad Pe = \frac{u_1 L}{D_i}$$

b) Résistance dans le film et dispersion axiale négligeables

$$F = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2} \sqrt{N_p} \left(\frac{1 - \theta^*}{\sqrt{\theta^*}} \right) \right] \quad \text{avec} \quad N_p = k_p a_p t_{st} = \frac{600}{d_p} t_{st}$$

c) Cas de la résistance dans le film seule

$$F = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2} \sqrt{N'_F} \frac{(1 - \theta^*)}{\sqrt{\theta^*}} \right] \quad \text{avec} \quad \theta^* = \frac{t}{t_{st}} \quad N'_F = k'_f a_p t_{st} \frac{C^0}{Q}$$

En ce qui concerne les modèles type cinétique physique à isotherme non-linéaire, il est plus délicat de trouver un "noyau" commun entre les différents modèles.

Il apparaît dans le texte une variété de variables dont l'utilisation doit être précisée. Ainsi en ce qui concerne les modèles type cinétique chimique l'introduction par Vermeulen des variables N et NT conduit à une concision des équations et en conséquence à une exploitation plus simple des résultats. D'autre part en ce qui concerne les variables de temps (ou de temps réduit) on peut distinguer :

VARIABLES DE TEMPS

t =temps(sec), τ =temps de passage(sec), t_{st} =temps stoechiométrique(sec)

θ '= $t-\tau$ (sec)

θ =temps réduit par le temps de passage

θ^* =temps réduit par le temps stoechiométrique

T =paramètre de percolation de Vermeulen

On signale que l'introduction de θ^* permet parfois de simplifier les équations et ramener des solutions de certains problèmes à des résultats connus (on peut par exemple écrire la solution d'un problème de sorption en lit fixe et dispersion axiale sous la forme connue du modèle P.D. moyennant l'introduction de θ^*).

Dans le cas des problèmes linéaires, il est aussi commode de garder comme variables d'espace et de temps z et t et d'utiliser la transformation de Laplace. Celle-ci introduit une simplicité remarquable dans les calculs et son utilisation est très souple, étant connus quelques théorèmes de base. On a illustré ceci par la résolution du problème d'Anzelius et on s'aperçoit de la façon aisée d'arriver au résultat.

En plus, on peut (dans les cas linéaires toujours) obtenir les paramètres du modèle dans le domaine de Laplace ; il suffit pour cela de connaître la fonction de transfert du système. Celle-ci étant connue plusieurs possibilités nous sont offertes, pour déterminer les paramètres du modèle :

1) calcul des moments de la réponse impulsionnelle $E(\theta)$

$$\mu_n = (-1)^n \left. \frac{\partial G(s)}{\partial s} \right|_{s=0}$$

2) graphiquer $f[G(s)]=\phi[g(s)]$ de façon à obtenir une droite, dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont reliés aux paramètres

En tout cas la réponse impulsionnelle est la dérivée de la réponse à un échelon, et s'obtient simplement par inversion de la fonction de transfert.

On remarque finalement que les solutions analytiques des réponses à un échelon des modèles présentés ne font intervenir que quelques fonctions "de base" : fonction J (reliée à la fonction de Bessel I_0), fonction erreur et fonction exponentielle. Mais la classification des modèles suivant la "forme" des solutions n'apporte pas de simplification intéressante.

En conclusion, on peut dire que les modèles à isotherme linéaire ont atteint une forme la plus élaborée avec le travail de Massaldi. Cependant, il est encore possible d'y introduire la dispersion axiale ; on aura ainsi un modèle d'une très grande généralité.

En ce qui concerne les modèles à isotherme non linéaire, il reste beaucoup à faire. Il n'est pas toujours aisé d'obtenir des solutions analytiques, surtout sans introduire des hypothèses simplificatrices. On est alors contraint de résoudre les équations du problème par des méthodes numériques.

THESES

présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de
Docteur-Ingénieur

par

Alírio RODRIGUES
Ingénieur - Universidade do Porto - Portugal

Première thèse

APPLICATION DES METHODES DU GENIE CHIMIQUE A L'ECHANGE D'IONS
Exemple de l'étape anionique en déminéralisation

Deuxième thèse

Le réacteur fluidisé à trois phases : applications industrielles

Soutenues publiquement le Octobre 1973, devant la commission d'examen

Membres du Jury :

MM. LE GOFF	Président
VILLERMAUX	Examineurs
TONDEUR	
VALENTIN	

CHAPITRE 6

SORPTION DE HCL (ou NaOH) SUR UNE RESINE SOUS LA FORME RCL^- (ou ROH^-)

DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE

SORPTION DE HCL (ou NaOH) SUR UNE RESINE SOUS LA FORME RCL^- (ou ROH^-)
DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE

1 - INTRODUCTION

2 - RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

3 - MODELE MATHEMATIQUE UTILISE

3-1 - Réponse à un échelon

3-2 - Réponse impulsionnelle

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET OBTENTION DES PARAMETRES

4-1 - Technique expérimentale

4-2 - Réponse d'une colonne ROH^- à une impulsion de NaOH
Obtention de Pe

A - Traitement théorique des données

B1- Résultats expérimentaux - Obtention du nombre de Peclet

B2- Calcul de l'isotherme de sorption de NaOH sur la résine ROH^-

4-3 - Réponse d'une colonne ROH^- à un échelon de NaOH

5 - DETERMINATION DE L'ISOTHERME DE SORPTION DU HCL SUR DUOLITE A102D SOUS FORME RCL^- . OBTENTION DU NOMBRE DE PECLET SUR UNE COLONNE DE CARACTERISTIQUES DIFFERENTES

6 - CONCLUSIONS

ANNEXE 1 - Modèle des mélangeurs en cascade avec équilibre linéaire liquide solide en chaque mélangeur (Modèle M.C. modifié)

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

1 - INTRODUCTION

L'objet de cette étude est la mesure du coefficient de dispersion axiale du liquide dans une colonne échangeuse d'ions.

En général on dispose d'un modèle mathématique de la colonne et l'étude de la réponse du système à une injection quelconque d'un traceur non adsorbable [L1] permet la détermination du (ou des) paramètre (s) du modèle.

Cependant il n'est pas facile de trouver des substances strictement non adsorbables par les résines [H1] ; par contre, on sait qu'une résine échangeuse d'ions peut, sous certaines formes, sorber certains solutés (équilibre de Donnan) [H1,K1]. Ceci a d'ailleurs été utilisé pour la séparation d'un mélange d'acide acétique et sulfurique sur une colonne sous forme RSO_4 par NELSON [N1].

On étudiera donc la sorption de HCl (ou NaOH) sur une résine anionique forte, en l'occurrence, la DUOLITE A1020, sous la forme RC1^- (ou ROH^-). On a travaillé sur lit fixe et avec des solutions faiblement concentrées (0,01N) ; en effet à plus forte concentration l'isotherme n'est plus linéaire et le dépouillement des expériences devient dès lors compliqué.

Dans ce chapitre on passera en revue les résultats de la littérature concernant la mesure des coefficients de dispersion axiale et on fera la comparaison avec nos données expérimentales après avoir décrit le modèle mathématique utilisé et la procédure d'obtention des paramètres du modèle.

2 - RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA MESURE DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE

Les résultats de la littérature, en ce qui concerne la mesure des coefficients de dispersion axiale, dans les systèmes liquide-solide, se présentent d'une façon confuse en raison des notations diverses utilisées par les divers auteurs (définition d'une vitesse caractéristique, d'un coefficient de dispersion axiale basé sur la section vide ou remplie, etc...).

Cependant MILLER et KING [M1] ont rassemblé les résultats existants dans un graphique où l'on porte en coordonnées logarithmiques le nombre de Peclet du grain ($\epsilon\text{Pe}'$) en fonction du nombre de Reynolds de la particule

$$\epsilon\text{Pe}' = (\text{Re}')$$

où

$$\text{Pe}' = \frac{u_o dp}{D_o} = \frac{u_i dp}{D_i}$$

et

$$\text{Re}' = \frac{u_o dp}{\nu(1-\epsilon)}$$

Ce graphique est présenté sur la figure 1 et on y a ajouté d'autres résultats calculés à partir de correlations de la littérature.

L'ensemble des résultats montre que $\epsilon\text{Pe}'$ est à peu près constant et égal à 0.2 pour des $\text{Re}' < 20$ [M1,B1].

GEANKOPLIS et LILES [G1] représentent l'ensemble de leurs résultats par une correlation

$$D_i = 1,25 (dp)^{0,73} (u_i)^{0,93}$$

et montrent que la longueur du lit n'influe pas sur le coefficient de dispersion axiale.

PRAUSNITZ et CAIRNS [P1] introduisent comme longueur caractéristique le diamètre hydraulique, défini par :

$$d_e = 4m = \frac{4 \times (\text{volume libre offert au fluide})}{\text{surface mouillée par le fluide}} = \frac{d_T \epsilon}{\frac{3}{2} \frac{d_T}{dp} (1-\epsilon) + 1}$$

et représentent les différents résultats dans un graphique

$$\frac{4m u_i}{D_o} = (4m u_i)$$

Sur la figure 1 on a porté les résultats de CAIRNS et PRAUSNITZ dans la gamme de Re' qui nous intéresse, compte tenu que dans nos expériences, on a :

$$\begin{array}{lll} d_T = 2,54 \text{ cm} & dp \text{ (cm)} & \begin{array}{l} 0,045 \\ 0,085 \end{array} \\ & 4m \text{ (cm)} & \begin{array}{l} 0,0196 \\ 0,0365 \end{array} \end{array}$$

L'ensemble des résultats concernent les systèmes liquide-solide, en particulier des sphères de billes de verre et de l'eau, les traceurs utilisés étant très divers suivant les auteurs (NO_3Na , 2-naphtol, etc...).

Cependant HASHIMOTO et THOMAS [H2] ont obtenu sur des colonnes de 100 cm et 35 cm de longueur respectivement et diamètre de 1,98 cm remplie avec des grains de clinoptilolite de 0,05 cm des correlations entre u_i et D_i

$$\begin{array}{ll} \text{colonne de 100 cm} & \log_{10} D_i = 0,355 + 1,56 \log_{10} u_i \\ \text{colonne de 25 cm} & \log_{10} D_i = 0,220 + 1,55 \log_{10} u_i \end{array}$$

On remarque que l'étude précédente a été faite à faibles u_i (0,0018 à 0,024 cm/sec) sur des systèmes $NaBr-H_2O$ et $NaBr-NaNO_3$. L'ensemble de ces résultats se place dans les domaines de la figure 1.

3 - LE MODELE MATHEMATIQUE UTILISE

Le modèle mathématique utilisé suppose l'existence d'une isotherme d'équilibre linéaire entre la solution et la résine et que le mécanisme qui contrôle le processus est la dispersion axiale du liquide dans la colonne. Ce coefficient de dispersion axiale tient compte à la fois de la diffusion moléculaire et de la diffusion turbulente. Ce modèle a déjà été étudié par plusieurs auteurs [A1, B3, H2]. On rappellera ci-dessous la mise en équation et le mode d'obtention des paramètres.

3-1 - MISE EN EQUATION - REPONSE A UN ECHELON (ou purge échelon)

Un bilan de matière dans une tranche de la colonne conduit à l'équation :

$$D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3.1)$$

où D_i est un coefficient de dispersion axiale basée sur la section offerte au fluide $D_i = D_0 / \epsilon$
 u_i la vitesse interstitielle $u_i = u_0 / \epsilon$
 c la concentration dans la phase liquide (meq/cc)
 q la concentration dans le solide (meq/cc de lit)

On admet que l'isotherme est linéaire dans le domaine de concentrations qui nous intéresse $q = K c$

infini : Les conditions aux limites considérées sont celles d'un réacteur semi-
 $t=0 \quad c=0 \quad \forall z ; z=0 \quad c=c^0 \quad \forall t ; z \rightarrow \infty \quad c \rightarrow 0$ (la concentration reste finie)

L'introduction des variables sans dimensions

$$F = \frac{c}{c^0} \quad x = \frac{z}{L} \quad \theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t u_i}{L} \quad Pe = \frac{u_i L}{D_i}$$

permet d'écrire l'équation (3.1) sous la forme :

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \frac{\partial F}{\partial x} + \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right) \frac{\partial F}{\partial \theta} \quad (3.2)$$

avec les conditions aux limites

$$\begin{aligned} \theta=0 & \quad F=0 & \quad \forall x \\ x=0 & \quad F=1 & \quad \forall t \\ x \rightarrow \infty & \quad F=0 \end{aligned}$$

Un moyen simple de résoudre cette équation aux dérivées partielles fait appel à un changement de variable qui ramène l'équation (3.2) à une équation classique dans les problèmes de conduction de la chaleur.

Moyennant le changement de variable $^*[B2]$

$$F = W \exp - \left(- \frac{Pe}{2} x + \frac{Pe \theta}{4 \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)} \right) \quad (3.3)$$

l'équation (3.2) s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right) Pe \frac{\partial W}{\partial \theta} \quad (3.4)$$

qui est une équation aux dérivées partielles, parabolique, qui apparaît souvent dans les problèmes de conduction de la chaleur.

L'application de la transformée de Laplace transforme l'équation (3.4) en une équation différentielle ordinaire du 2ème ordre, homogène, à coefficients constants :

* En général l'équation $\nabla^2 F + 2a \frac{\partial F}{\partial x} = \frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial F}{\partial \theta}$ s'écrit sous la forme
 $\nabla^2 W = \frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial W}{\partial \theta}$
 moyennant le changement de variable $F = W e^{-(ax + \frac{1}{2} \alpha^2 \theta)}$.

$$\frac{d^2 \bar{W}(s,x)}{dx^2} - s \text{Pe} \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right) \bar{W}(s,x) = 0$$

d'où compte tenu des conditions aux limites

$$x \rightarrow \infty \quad \bar{W} = 0$$

$$x=0 \quad F=1 \quad \text{soit} \quad W = \exp \frac{\text{Pe}}{4 \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)} \theta \quad \text{et} \quad \bar{W}(s,0) = \frac{1}{s - \frac{\text{Pe}}{4 \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)}} \quad (3.5)$$

la solution

$$\bar{W}(s,x) = \frac{1}{s - \frac{\text{Pe}}{4 \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)}} \exp - \sqrt{\text{Pe} \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)} s x \quad (3.6)$$

Pour effectuer la transformation inverse, on utilise le résultat suivant [J1]

$$L^{-1} \frac{e^{-\sqrt{s/b} x}}{s-a} = \frac{1}{2} e^{a\theta} \left| e^{-x\sqrt{a/b}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{b\theta}} - \sqrt{a\theta}\right) + e^{x\sqrt{a/b}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{b\theta}} + \sqrt{a\theta}\right) \right|$$

d'où finalement

$$W(\theta, x) = \frac{1}{2} \exp \frac{\text{Pe} \theta}{4 \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)} \left| \exp - \frac{\text{Pe}}{2} x \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\text{Pe} \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)}{4 \theta}} x - \sqrt{\frac{\text{Pe} \theta}{4 \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)}}\right) + \right. \\ \left. \exp \frac{\text{Pe}}{2} x \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\text{Pe} \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)}{4 \theta}} x + \sqrt{\frac{\text{Pe} \theta}{4 \left(1 + \frac{K}{\epsilon}\right)}}\right) \right|$$

et si on pose $\lambda = \frac{1}{1 + \frac{K}{\epsilon}}$

$$F(x, \theta) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\text{Pe}} \left(\frac{x - \theta\lambda}{2\sqrt{\theta\lambda}}\right)\right] + \exp \text{Pe} x \operatorname{erfc}\left[\sqrt{\text{Pe}} \left(\frac{x + \theta\lambda}{2\sqrt{\theta\lambda}}\right)\right] \right\} \quad (3.7)$$

A la sortie de la colonne $x=1$, et on aura :

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \sqrt{\text{Pe}} \frac{1 - \theta\lambda}{2\sqrt{\theta\lambda}} + \exp \text{Pe} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\text{Pe}} \frac{1 + \theta\lambda}{2\sqrt{\theta\lambda}} \right) \right] \quad (3.8)$$

La réponse à une purge échelon s'écrira, en sortie de colonne :

$$F' = 1 - F = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \sqrt{\text{Pe}} \frac{1 - \theta\lambda}{2\sqrt{\theta\lambda}} - \exp \text{Pe} \operatorname{erfc} \sqrt{\text{Pe}} \frac{1 + \theta\lambda}{2\sqrt{\theta\lambda}} \right] \quad (3.9)$$

Pour des valeurs de $\text{Pe} > 5$ on peut écrire à 1 % près [V1] :

$$F' = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \sqrt{\text{Pe}} \frac{1 - \theta\lambda}{2\sqrt{\theta\lambda}} \quad (3.10)$$

S'il n'y a pas d'adsorption, soit $K=0$ ou $\lambda=1$, on retrouve les solutions bien connues [T1] :

$$F' = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{Pe}{4\theta}} - \sqrt{\frac{Pe\theta}{4}} \right) \quad (3.10')$$

Si on normalise les abscisses non pas par le temps de passage τ mais par le temps stoechiométrique (voir annexe 1)

$$t_{ST} = \tau \left[1 + \frac{Q}{\epsilon C_0} \right] = \tau \left[1 + \frac{K}{\epsilon} \right]$$

où Q est la quantité sorbée en équilibre avec C_0 , exprimée en meq/ml de lit, on a

$$\theta^* = \frac{t}{t_{ST}} = \frac{t}{\tau \left[1 + \frac{K}{\epsilon} \right]} = \frac{\theta}{1 + \frac{K}{\epsilon}}$$

et on écrira successivement :

- réponse à un échelon

$$F(\theta^*) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \sqrt{Pe} \frac{1-\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} + \exp Pe \operatorname{erfc} \sqrt{Pe} \frac{1+\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} \right] \quad (3.8')$$

- réponse à une purge-échelon

$$F'(\theta^*) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \sqrt{Pe} \frac{1-\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} - \exp Pe \operatorname{erfc} \sqrt{Pe} \frac{1+\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} \right] \quad (3.9')$$

ou pour les grandes valeurs de Pe

$$F(\theta^*) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \sqrt{Pe} \frac{1-\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} \quad (3.8'')$$

et

$$F'(\theta^*) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \sqrt{Pe} \frac{1-\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} \quad (3.9'')$$

3-2 - REPONSE A UNE INJECTION UMPULSION

La transformée de Laplace de l'équation (3.2) permet d'obtenir $\bar{F}(s, x)$ et la fonction de transfert du système est :

$$G(s) = \frac{\bar{F}(s, 1)}{\bar{F}(s, 0)} = \exp \frac{Pe}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4(1 + \frac{K}{\epsilon})s}{Pe}} \right] \quad (3.11)$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$G(s) = \exp \frac{Pe}{2} \exp - \sqrt{P(1 + \frac{K}{\epsilon})} \sqrt{\frac{Pe}{4(1 + \frac{K}{\epsilon})} + s}$$

La transformation inverse permet d'accéder à la réponse impulsionnelle

$$E(\theta) = \frac{\sqrt{Pe(1 + \frac{K}{\epsilon})}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp - Pe \frac{\left[(1 + \frac{K}{\epsilon}) - \theta \right]^2}{4\theta(1 + \frac{K}{\epsilon})}$$

Ouvrons ici une parenthèse pour dire l'intérêt de l'introduction de la variable réduite par le temps stoechiométrique, θ^* . En effet, on a :

$$\theta^* = \frac{\theta}{1 + \frac{K}{\epsilon}}$$

et on retrouve alors

$$E(\theta^*) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi}\theta^{*3}} \exp - \frac{Pe(1-\theta^*)^2}{4\theta^*} \quad (3.12)$$

qui est la réponse impulsionnelle du modèle piston diffusionnel (P.D.) avec les conditions aux limites du réacteur semi-infini*. Les courbes théoriques représentatives de l'équation (3.12) calculées sur "DIEHL ALGOTRONIC" sont portées sur la figure 2. On désignera ce modèle par la suite de "PISTON DIFFUSIONNEL modifié".

Cette formulation nous conduit à faire l'analogie avec le modèle des mélangeurs en cascade, toujours avec un temps réduit θ^* . On obtient alors (annexe 1) :

$$E(\theta^*) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{*N-1} e^{-N\theta^*} \quad (3.13)$$

graphiqué dans la figure 3 et on l'appellera "Modèle des mélangeurs en cascade modifié".

La comparaison des variances des deux distributions donne $N = Pe/2$. On a ainsi réduit le modèle à un autre plus simple à l'aide de la normalisation des abscisses par le temps stoechiométrique.

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET OBTENTION DES PARAMETRES

4-1 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La colonne contenant de la résine anionique forte DUOLITE A102D sous forme ROH^- (ou RCI^-) est rincée avec de l'eau déminéralisée ; à l'instant $t=0$ on introduit dans la colonne un échelon de concentration de NaOH (ou de HCl) (ou une injection impulsion dans certaines expériences) et on suit la réponse à la sortie de la colonne à l'aide d'un conductimètre TACUSSEL CD7N dont l'élément de mesure est une cellule CMO1/G ($K=0,98$). Le signal de sortie du conductimètre est enregistré à l'aide d'un enregistreur SEFRAM.

La solution est introduite dans la colonne à l'aide d'une pompe péristaltique DESAGA et le débit mesuré à l'aide d'un rotamètre.

4-2 - REPONSE D'UNE COLONNE ROH^- A UNE IMPULSION DE NaOH - OBTENTION DU NOMBRE DE PECLET

A - Traitement théorique des données

On a réalisé une série de 8 expériences dans des conditions précisées ci-dessous sur une colonne sous forme ROH^- . On relève sur l'enregistreur une cour-

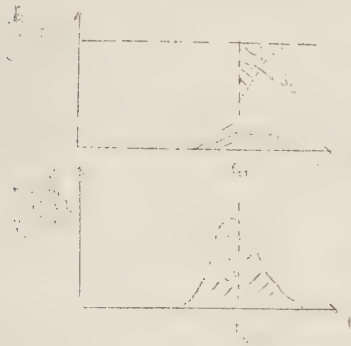
* NOTA - Si on tient compte du fait que la réponse impulsionnelle est la dérivée de la réponse à un échelon, la dérivée de l'équation (3.8), compte tenu de

$$\frac{d}{dx} \int_0^{f(x)} y \, dx = \frac{df(x)}{dx} \frac{d}{df(x)} \int_0^{f(x)} y \, dx = y[f(x)] \frac{df(x)}{dx}$$

est l'expression (3.12).

be mV (ou conductivité) = f (temps) et l'analyse des résultats à l'aide des concepts largement diffusés dans la littérature (par exemple [H5]) est décrite dans le texte qui suit.

Les barycentres des pics obtenus présentent un décalage par rapport au temps de passage ; ceci est lié à la pente de l'isotherme de sorption. Mais l'utilisation de t_{ST} permet d'effectuer le traitement des résultats d'une manière analogue au cas classique en absence de sorption.



Définition
de t_{st}

$$S_1 = S_2$$

$$t_{st} = \frac{\int_0^{\infty} t y dt}{S}$$

Le dépouillement des pics a été effectué de la façon suivante :

1 - Division des ordonnées y par la surface sous la courbe expérimentale S on obtient :

$$\frac{y}{S} = \frac{c}{c_0 \tau} = C(t)$$

2 - Normalisation des abscisses par le temps stoechiométrique

3 - Multiplication des ordonnées C(t) par t_{ST} .

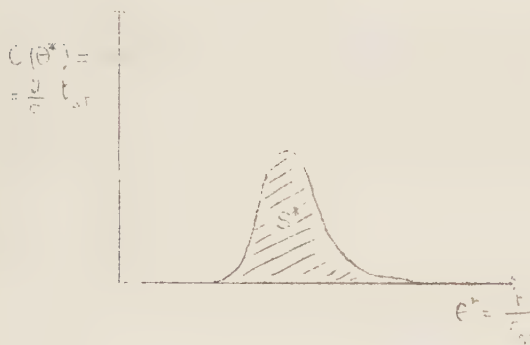
Il en résulte que la surface S^* comprise sous la courbe $C(\theta^*)$ est unitaire *.

Ceci étant fait, on peut obtenir le paramètre du modèle représenté par l'équation (3.12) par différentes méthodes. Rappelons les trois types utilisés :

1 - Mesures de l'ordonnée à $\theta^*=1$ [T1]

On a :

$$E(\theta^*=1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{Pe} \quad (4.1)$$



Ainsi une représentation graphique de $E(\theta^*=1)$ en fonction de $\sqrt{Pe}$ donne une droite et à partir de $E(\theta^*=1)$ de la courbe expérimentale on obtient aisément le nombre de Peclet. Le calcul d'erreur donne dans ce cas

$$\frac{\Delta Pe}{Pe} = 2 \frac{\Delta E}{E}$$

2 - Mesure de l'abscisse correspondant au maximum θ_{max}^*

On a dans ce cas :

$$Pe = \frac{6\theta_{max}^*}{1-\theta_{max}^{*2}} \quad (4.2)$$

3 - Optimisation dans le domaine de Laplace

On peut écrire la fonction de transfert correspondante à l'équation (3.12) par :

* NOTA - On devait parler plus précisément de courbe $C(\theta^*)$ modifiée puisque dans notre cas

$$C = \frac{c}{c_0} \frac{t_{ST}}{\tau} \quad \text{et non} \quad C = \frac{c}{c_0}$$

$$G(s^*) = \exp \frac{Pe}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4s^*}{Pe}} \right] \quad (4.3)$$

Si on écrit

$$X = -\ln G(s^*)$$

on aura

$$\frac{1}{X} = \frac{s^*}{X^2} - \frac{1}{Pe} \quad (4.4)$$

en tenant compte du fait que la fonction de transfert est la transformée de Laplace de la réponse impulsionnelle

$$G(s^*) = \int_0^\infty e^{-s^* \theta^*} E(\theta^*) d\theta^*$$

Si on porte en ordonnées $1/X$ et en abscisses s^*/X^2 on obtiendra, si le modèle est applicable une droite de pente 1 et une ordonnée à l'origine égale à $-1/Pe$. A partir des données expérimentales $C(\theta^*)$ et θ^* on calcule, pour différentes valeurs de s^* , la somme

$$\int_0^\infty e^{-s^* \theta^*} E(\theta^*) d\theta^*$$

dont on obtient Pe à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite de regression

$$\frac{1}{X} = \frac{s^*}{X^2} - \frac{1}{Pe}$$

Cette méthode a été développée par MICHELSEN et OSTERGAARD [M2] mais les différents auteurs proposent des valeurs de s^* à utiliser assez variables. MIDDOUX [M3] a utilisé trois gammes de s (0,5-1 ; 1-5 ; 2-9) et a conclu que les deux dernières donnent des résultats assez proches : la gamme 0,5-1 conduit à un nombre de Peclet inférieur à celles obtenues pour des valeurs de s plus élevées

Citons pour mémoire les autres possibilités d'obtention du paramètre du modèle, à savoir :

4 - Optimisation en temps réel, c'est à dire, minimisation de la somme :

$$\int_0^\infty [E(\theta^*) - C(\theta^*)]^2 d\theta^*$$

5 - Calcul des moments : on a

$$\mu_n = (-1)^n \left(\frac{\partial G}{\partial s^*} \right)_{s^*=0}$$

et compte tenu de (4.3) on a :

$$\mu_1 = 1 \quad \mu_2 = 1 + \frac{2}{Pe} \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{2}{Pe}$$

On présentera ci-dessous les résultats des expériences obtenues par les 3 premières méthodes :

B - Résultats expérimentaux : réponse d'une colonne ROH⁻ à une impulsion de NaOH

B.1 - Calcul du coefficient de dispersion axiale

Le tableau suivant rassemble les conditions opératoires des 8 expéri-

ences réalisées par une colonne de $L = 15,5 \text{ cm}$, $A = 5,3 \text{ cm}^2$ et remplie de grains de résine de $dp = 602 \text{ }\mu$

Expérience n°	Débit solution (ml/min)	Quantité de NaOH 0,1N injectée (ml)	u_i (cm/sec)	$\tau = \frac{L}{u_i}$ (min)
1	46	0,5	0,362	0,7135
2	46	0,3	"	"
3	46	0,1	"	"
4	46	0,2	"	"
5	46	0,3	"	"
6	46	0,4	"	"
7	23	0,3	0,181	1,4270
8	23	0,2	"	"

Sur la figure 4 on a rassemblé des points correspondants aux expériences 1-6 et sur la figure 5 les expériences 7 et 8, après les normalisations des coordonnées. L'obtention du nombre de Peclet suivant les méthodes décrites ci-dessus et dans l'annexe A1, conduisent au tableau suivant :

Modèle P.D.modifié-Méthode d'obtention du paramètre					Modèle M.C. modifié		
Pe n° exp	1 $E(\theta^*=1)$	2 $\theta_{\max}^*$	moyenne de 1 et 2	3 optimisation dans le domaine de La- place $s^*=0,5, 1,$ $1,5, 2, 3, 4, 5$	1' $E(\theta^*=1)$	2' $\theta_{\max}^*$	moyenne de 1' et 2'
1	70.89	60.34	65.61	65.67	71.32	57.8	64.56
2	61.39	45.36	52.87	51.66	61.78	45.0	53.39
3	64.00	48.45	56.72	55.04	64.14	49.4	56.77
4	65.04	44.60	54.96	56.95	64.92	44.5	54.71
5	63.80	48.85	56.32	58.80	63.68	48.6	56.14
6	68.28	53.12	60.70	63.30	68.16	54.0	61.08
7	77.44	53.12	65.28	70.86	77.56	54.0	65.78
8	68.20	50.17	59.18	59.74	68.10	50.5	59.00

On retiendra que la valeur obtenue par la méthode 3 est assez proche de la moyenne des résultats trouvés par les méthodes 1 et 2.

A titre d'exemple on présente sur la figure 6 la procédure d'obtention du nombre de Peclet suivant la méthode 1 : à partir de $C(\theta^*=1)$ expérimental on lit l'abscisse correspondante $\sqrt{Pe}$. Sur les figures 7 et 8 on montre la procédure d'obtention du nombre de Peclet par optimisation dans le domaine de Laplace pour l'expérience n° 1 (méthode 3). Les calculs ont été effectués sur une machine Diehl Algotronic.

Cela conduit, pour les expériences 1 à 6, à un $\bar{Pe}=58,55$ et pour les expériences 7 et 8 à $\bar{Pe}=65,3$, avec $\bar{Pe}=u_i L/D_i$. Ces résultats ont été portés sur la figure 1 et désignés par les lettres a et b ; ils correspondent au domaine bas des résultats récents. On peut expliquer ceci par l'effet de bout dû au volume de solution existant au dessus du lit et qu'il faut maintenir en raison du gonflement de la résine en régénération.

On a donc :

$$\text{point a : } \epsilon \frac{u_1 d_p}{D_i} = \frac{0.4 \times 0.0602 \times 58.55}{15.5} = 0.091 \quad \text{Re}' = 1,45$$

$$\text{point b : } \epsilon \frac{u_1 d_p}{D_i} = \frac{0.4 \times 0.062 \times 65.3}{15.5} = 0.1014 \quad \text{Re}' = 0.725$$

Les valeurs correspondantes de D_i sont :

$$\text{point A } D_i = 9.60 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$$

$$\text{point B } D_i = 4.34 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$$

B.2 - Calcul de l'isotherme de sorption de NaOH sur la résine ROH⁻

Le temps de passage du fluide dans la colonne et t_{sT} étant connus, il en résulte qu'on peut déduire la pente de l'isotherme d'équilibre entre la résine ROH⁻ et la solution de soude dans le domaine de concentrations de travail. Dans le tableau suivant, on présente le résumé des calculs qui conduisent à une valeur moyenne de K, soit $\bar{K} = 0.386$ (toutes les valeurs sont corrélées à 4 % près) exprimée en (meq/ml de lit)/(meq/ml de solution).

expérience n°	t_{sT} (cms sur l'enregistrement)	(cms sur l'enregistrement)	$\frac{t_{sT}}{\tau} = 1 + \frac{K}{\epsilon}$	K
1	8.25	4.281	1.927	0.371
2	8.6	4.281	2.008	0.403
3	8.5	4.281	1.985	0.394
4	8.45	4.281	1.973	0.389
5	8.4	4.281	1.959	0.384
6	8.2	4.281	1.915	0.366
7	16.8	8.562	1.959	0.384
8	17.0	8.562	1.985	0.394

(vitesse de déroulement du papier : 6 cm/min)

4-3 - REPONSE D'UNE COLONNE ROH⁻ A UN ECHELON (OU PURGE ECHELON DE NaOH) CALCUL DU NOMBRE DE PECLET

On a effectué dans les expériences décrites ci-dessous soit un échelon de concentration de NaOH 0.01 N, soit une purge échelon à l'entrée de la colonne. On relève sur le papier de l'enregistreur une courbe en mV ou unités de conductivité en fonction du temps (ou volume passé).

On a normalisé cette courbe en divisant les ordonnées par la concentration c_0 à l'entrée de la colonne et les abscisses par le temps stoechiométrique t_{sT} , et on obtient $F = c/c_0$ en fonction de $\theta^* = V/V_{sT} = t/t_{sT}$ (figure 9).

On peut tester le modèle traduit par l'équation (3.9") en portant sur un papier à échelles probabilité-linéaire, respectivement $F = c/c_0$ et $1 - \theta^*/\sqrt{\theta^*}$; si le modèle est applicable, on obtient une droite [H4] (figure 10).

Dans ce cas, la réponse du système à une purge échelon est donnée par l'équation (3.9") :

$$F'(\theta^*) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \sqrt{Pe} \frac{1-\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} \right]$$

soit une relation de la forme :

$$F(\theta^*) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \psi \right] \quad (4.5)$$

A chaque valeur de F' on calculera le ψ théorique correspondant par (4.5) (figure 11) et le facteur $\tau - \theta^*/2\sqrt{\theta^*}$ expérimental correspondant. Si on porte

$$\psi = f \left(\frac{1-\theta^*}{2\sqrt{\theta^*}} \right)$$

on obtient une droite de pente $\sqrt{Pe}$ passant par l'origine [T2]

On obtient pour l'expérience 1 (figures 12 et 12') $\sqrt{Pe}=7,855$ soit $Pe=61,70$. On a, en plus,

$$\tau = \frac{\text{volume mort}}{\text{débit}} = \frac{40}{40.5} \text{ (min)} \text{ et } t_{sT} = \frac{\text{volume stoéchiométrique}}{\text{débit}} = \frac{78.4}{40.5} \text{ (min)}$$

d'où

$$\theta^* = \frac{t_{sT}}{\tau} = 1.96 \text{ et compte tenu de la relation } \theta^* = 1 + \frac{K}{\epsilon}$$

il en résulte $K=0.384$. Sur le tableau suivant on a rassemblé les résultats correspondants aux 4 expériences.

exp. n°	type d'entrée	débit ml/mn	Pe	V _{sT} (ml)	V _m (ml)	U _i (cm/s)	Re'	εPe'	D _i (cm ² /s)	K	Point sur la figure 1
1	purge	40.5	61.7	78.4	40	0.318	1.28	0.096	8,02.10 ⁻²	0.384	point c
2	échelon	40.5	75.6	79.2	40	0.318	1.28	0.117	6,54.10 ⁻²	0.392	
3	purge	25.0	79.8	77.2	40	0.197	0.78	0.124	6,19.10 ⁻²	0.372	point d
4	échelon	25.0	62.8	78.6	40	0.197	0.78	0.097	4,84.10 ⁻²	0.386	

On a reporté sur la figure 1 les points c et d correspondants aux moyennes de chaque couple d'expériences, on a ainsi :

$$\text{point } \underline{c} \quad D_i = 7.28.10^{-2} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$$

$$\text{point } \underline{d} \quad D_i = 5.51.10^{-2} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$$

On a pour l'ensemble des 12 expériences (réponses impulsionnelles, à un échelon ou purge échelon) une constante d'équilibre de partage moyenne :

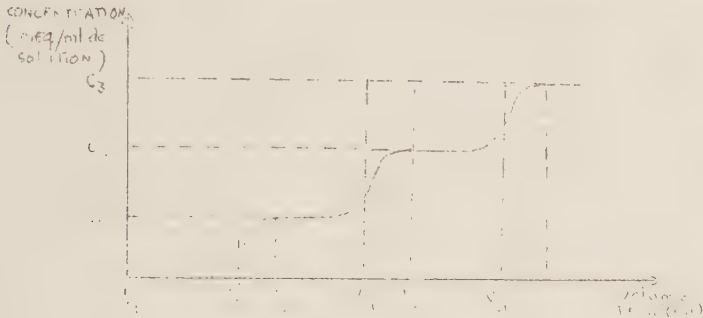
$$\bar{K} = 0.385 \left(\frac{\text{meq/ml de lit}}{\text{meq/ml solution}} \right)$$

5 - DETERMINATION DE L'ISOTHERME DE SORPTION DU HCl SUR DUOLITE A102D SOUS FORME

RC1⁻ - OBTENTION DES COEFFICIENTS DE DISPERSION AXIALE A PARTIR DES EXPERIENCES DE SORPTION DU HCl SUR RC1⁻

5-1 - ISOTHERME DE SORPTION DU HCl SUR DUOLITE A102D SOUS FORME RC1⁻

La technique utilisée consiste à faire une succession d'échelons de concentration à l'entrée de la colonne ; sur le schéma suivant t_i représente les instants auxquels on introduit chaque échelon. Quand la concentration de sortie atteint la concentration de HCl introduite c_i on a :



$$V_{ST1} [c_i - c_{i-1}] = \epsilon V_{lit} [c_i - c_{i-1}] +$$

$$[q'_i - q'_{i-1}] V_R + V_T [c_i - c_{i-1}]$$

$$V_{ST} \Delta c_i = \epsilon V_{lit} \Delta c_i + \Delta q_i V_{lit} + V_T \Delta c_i$$

où $i = 1, 2, 3, \dots$

q'_i est la concentration dans la résine en meq/ml de solide vraie

et q_i est la concentration dans la résine en meq/ml de lit

Si on pose $V_m = \epsilon V_{lit} + V_T$ (volume tuyaux, etc) on a finalement

$$\frac{V_{ST} - V_m}{V_{lit}} = K \quad K \text{ étant exprimé en } \frac{\text{meq/ml lit}}{\text{meq/ml solution}}$$

On a effectué une suite d'échelons à différentes concentrations ; on les indique ci-dessous avec les volumes stoechiométriques et les quantités sorbées correspondantes ce qui permet de tracer l'isotherme d'équilibre de sorption (figure 15).

échelon n° i	$c_i \cdot 10^3$ (N)	V_{ST}^i (ml)	$Q_i - Q_{i-1} = \Delta Q_i$ ($\times 10^2$) meq	$Q_i = \sum_{i=0}^i \Delta Q_i (\times 10^2)$ meq de HCl sorbé	$q_i \cdot 10^3$	concentration dans la résine $\bar{K}$ (meq/ml de lit)
1	1.05	15.5	1.61	1.61	0.805	0.762
2	2.15	25.6	1.72	3.33	1.66	
3	3.25	25.4	1.66	4.99	2.49	
4	4.87	25.2	2.46	7.45	3.72	
5	8.50	24.8	5.37	12.82	6.41	

Les caractéristiques de la colonne sur laquelle ont été effectuées les expériences sont :

$$\begin{aligned} \phi_{int} &= 2.54 \text{ cm} & L &= 4 \text{ cm} & \text{Volume lit} &= 20 \text{ ml} \\ V_m &= 10 \text{ ml} & d_p &= 0.045 \text{ cm} \end{aligned}$$

5-2 - REPONSE D'UNE COLONNE SOUS FORME $RC1^-$ A UN ECHELON DE HCl - CALCUL DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE

Cette série d'expériences a été effectuée sur une colonne avec les caractéristiques suivantes :

$$L = 4 \text{ cm} \quad \phi_{int} = 2.54 \text{ cm} \text{ soit } A = 5.05 \text{ cm}^2 \quad V_m = 10 \text{ ml}$$

et avec des grains de résine de deux tailles différentes $\bar{d}_p = 0.045 \text{ cm}$ et $\bar{d}_p = 0.085 \text{ cm}$

La solution initiale dans la colonne étant dans tous les cas à une concentration $c_1 = 5.10^{-5} \text{ N}$, on introduit un échelon de concentration de HCl $c^0 = 0.0094 \text{ N}$. Les courbes normalisées $F = (c - c_1) / (c^0 - c_1)$ en fonction de θ^* sont représentées dans la figure 13. L'obtention du nombre de Peclet se fait par la procédure décrite dans le paragraphe (4-3). Dans le tableau suivant on présente les résultats concernant ce groupe d'expériences (figure 14).

	débit (ml/mn)	$\bar{d}_p$ (cm)	u_1 sec/cm	Pe	$\epsilon Pe'$	Re'	V_{ST} (ml)	$K = \frac{V_{ST} - V_m}{V_{lit}}$	D_1 $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	Point sur la figure 1
1	40	0.045	0.3300	27.4	0.1230	0.93	25.2	0.76	$4.82.10^{-2}$	1
2	6.25	0.045	0.0517	20.5	0.0925	0.155	24.9	0.72	$1.01.10^{-2}$	2
3	19.5	0.095	0.1600	29.0	0.1300	0.484	25.2	0.76	$2.20.10^{-2}$	3
4	20	0.085	0.1650	20.8	0.1770	0.936	26	0.80	$1.27.10^{-2}$	4

On peut constater que la pente de l'isotherme de sorption du HCl sur $RC1^-$ est en moyenne $\bar{K} = 0.76$. En plus la quantité sorbée, en moyenne, par la résine $RC1^-$, à la concentration de 10^{-2} N , est de :

$$(V_{ST} - V_m) (c^0 - c_1) = 0.142 \text{ meq}$$

soit, pour le lit de 20 ml (à peu près 40 meq), 0,35 % de la capacité d'échange.

6 - CONCLUSIONS

Dans le texte précédent on a pu ramener le modèle de la colonne d'échange d'ions en présence d'une isotherme de sorption linéaire, aux modèles classiques P.D. et M.C. par l'introduction judicieuse de la notion de temps stoechiométrique. Ceci nous permet un mode d'obtention plus commode des paramètres (Pe et K).

Les résultats précédents montrent que les expériences utilisant la colonne avec laquelle on a effectué nos expériences d'échange d'ions conduisent à des valeurs de dispersion axiale relativement fortes ($\epsilon Pe'$ à la limite inférieure des résultats de la littérature). Ceci s'explique par le volume de solution au-dessus du lit, qu'il faut maintenir en raison du gonflement en régénération et qui fonctionne en gros, comme un mélangeur. Les valeurs que l'on obtient sont donc les valeurs que l'on doit introduire dans le modèle ultérieur de la colonne échangeuse d'ions.

On relève que les valeurs de la dispersion axiale obtenues sur la colonne de 4 cm de longueur sont plus faibles et en accord avec les résultats d'autres auteurs. On pourrait penser que dans la colonne plus petite les effets de bout seraient prédominants et en conséquence les valeurs de D_1 plus fortes. En réalité

dans les expériences sur la colonne de 4 cm le volume de solution au-dessus du lit était négligeable et les résultats traduisent la dispersion due pratiquement uniquement aux grains dans la colonne.

En plus, vue la quantité sorbée par rapport à la capacité d'échange, dans le domaine des concentrations de travail, on peut négliger dans ce qui suit la quantité sorbée par "effet Donnan".

ANNEXE 1

MODELE DES MELANGEURS EN CASCADE AVEC EQUILIBRE LINEAIRE LIQUIDE-SOLIDE EN CHAQUE MELANGEUR (MODELE M.C. MODIFIE)

1 - MISE EN EQUATION

On considère la colonne comme une cascade de N mélangeurs identiques ; le bilan de matière dans le réacteur i s'écrit :

$$U c_{i-1} = U c_i + V_s \frac{dc_i}{dt} + V_R \frac{dq_i'}{dt} \quad (A.1)$$

où V_s volume de solution dans chaque mélangeur
 V_R volume de résine en chaque mélangeur
 q_i' concentration dans le solide (meq/ml solide) dans le mélangeur i
 c_i concentration dans la solution (meq/ml solution) dans le mélangeur i
 U débit (ml/sec)

L'isotherme de sorption s'écrit sous la forme :

$$q_i' = K' c_i \quad \text{ou} \quad (1-\epsilon) q_i' = K c_i \quad (A.2)$$

K étant exprimée en

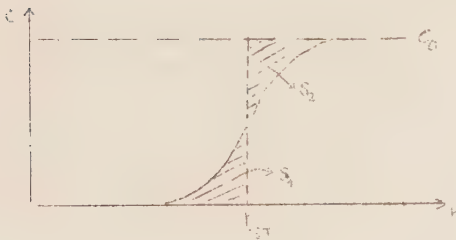
$$\frac{\text{meq/ml des deux phases dans un mélangeur}}{\text{meq/ml de solution dans un mélangeur}}$$

et t étant choisie comme celle d'un lit fixe (dans les calculs $t=0.4$). Si on pose :

$$\frac{V_s}{U} = \frac{\tau}{N} \quad \text{et} \quad \frac{V_R}{V_s} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon}$$

on a :

$$c_{i-1} = c_i + \frac{\tau}{N} \left[1 + \frac{K}{\epsilon} \right] \frac{dc_i}{dt} \quad (A.3)$$



Si on introduit le temps stoechiométrique t_{ST} , tel que $S_1=S_2$, c'est à dire le temps nécessaire pour saturer le solide si les effets dispersifs étaient inexistants, soit :

$$C_0 U t_{ST} = C_0 N V_s + V_R N q'$$

$$t_{ST} = \tau \left[1 + \frac{K}{\epsilon} \right]$$

et

$$\theta^* = \frac{t}{t_{ST}} \quad \text{l'équation (A.3) devient :}$$

$$c_{i-1} = c_i + \frac{1}{N} \frac{dc_i}{d\theta^*} \quad (A.4)$$

La transformation de Laplace de (A.4) conduit à :

$$\bar{c}_{i-1} = \bar{c}_i + \frac{1}{N} s^* \bar{c}_i = \bar{c}_i \left[1 + \frac{s^*}{N} \right]$$

d'où la fonction de transfert du réacteur i

$$g(s^*) = \frac{\bar{c}_i}{\bar{c}_{i-1}} = \frac{1}{1 + \frac{s^*}{N}}$$

et, en conséquence, la fonction de transfert de la cascade de mélangeurs est :

$$G(s^*) = \frac{N^N}{(s^* + N)^N} \quad (A.5)$$

On aura alors la réponse impulsionnelle par inversion (A.5), soit :

$$E(\theta^*) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{*N-1} e^{-N\theta^*} \quad (A.6)$$

et la réponse à un échelon est obtenue par l'inversion de $F(s) = \frac{N^N}{s^*(s^* + N)^N}$ [H3] ou par intégration de $E(\theta^*)$:

$$F(\theta^*) = 1 - e^{-N\theta^*} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(N\theta^*)^i}{i!} \quad (A.7)$$

Notons que les moments de la distribution (A.5) sont d'après le théorème de Van der Laan

$$\mu_n = (-1)^n \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{s=0} \quad \begin{aligned} \mu_1 &= 1 \\ \mu_2 &= 1 + \frac{1}{N} \\ \sigma^2 &= \frac{1}{N} \end{aligned} \quad (A.8)$$

L'obtention du paramètre N peut être faite de façon analogue à celle décrite au paragraphe 4.2. Les méthodes envisageables, mise à part celle des moments, sont :

1 - Mesure de l'ordonnée correspondante à $\theta^*=1$

On a alors :

$$E(\theta^*=1) = \frac{N^N e^{-N}}{(N-1)!}$$

Si on tient compte des expressions asymptotiques [H3] :

$$N! \approx e^{-N} N^N \sqrt{2\pi N}$$

$$\frac{1}{1 - \frac{1}{N}} \approx 1 + \frac{1}{N}$$

$$\ln \left(1 + \frac{1}{N} \right) = \frac{1}{N} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N} \right)^2 + \dots \approx \frac{1}{N}$$

on trouve :

$$E(\theta^*=1) = \sqrt{\frac{N-1}{2\pi}}^* \quad (A.9)$$

* L'expression (A.9) est valable pour N=10 à 4 % près et pour N=40 l'erreur est de 1 %.

La comparaison avec $E(\theta^*=1)$ pour le modèle P.D. modifié conduit à :
 $Pe = 2 (N-1)$.

2 - Mesure de $\theta_{\max}$ correspondant au sommet de la courbe

On a :

$$\theta_{\max} = \frac{N-1}{N} \quad \text{soit} \quad \boxed{N = \frac{1}{1-\theta_{\max}}}$$

La comparaison avec le modèle P.D. modifié conduit à :

$$Pe = \frac{u_1 L}{D_1} = \frac{6N(N-1)}{2N-1}$$

3 - Optimisation dans le domaine de Laplace

Si on pose :

$$Y = - \frac{G'(s^*)}{G(s^*)} = \frac{1}{1 + \frac{s^*}{N}} \quad **$$

on a :

$$\boxed{\frac{1}{Y} = 1 + \frac{s^*}{N}}$$

Si on graphique $1/Y$ en fonction de s^* , on aura une droite de pente $1/N$.

$$** \quad \frac{d}{ds^*} G(s^*) = \int_0^\infty -\theta^* E(\theta^*) e^{-s^* \theta^*} d\theta^*$$

NOMENCLATURE

A	section de la colonne (cm ²)
c _i	concentration initiale de la solution dans la colonne (meq/ml)
c	concentration dans le liquide (meq/ml solution)
c°	concentration à l'entrée de la colonne meq/cc solution
c ₀	concentration obtenue si la quantité injectée était uniformément distribuée dans le réacteur meq/ml
d _T	diamètre de la colonne (cm)
d _e	diamètre hydraulique (cm)
d _p	diamètre des particules (cm)
D _i	coefficient de dispersion axiale basé sur la section remplie de la colonne cm ² sec ⁻¹
D ₀	coefficient de dispersion axiale basé sur la section vide de la colonne
E(θ*)	réponse impulsionnelle
F = c/c°	sans dimensions réponse à un échelon
F' = 1 - c/c°	réponse à une purge échelon
G(s*)	fonction de transfert du système considéré
G'(s*)	= d/ds* G(s*)
K	perte de l'isotherme de sorption (meq/ml solide)/(meq/ml solution)
L	longueur de la colonne (cm)
N	nombre de mélangeurs dans la colonne
Pe	nombre de Peclet du réacteur u _i L/D _i
Pe'	nombre de Peclet du grain u _i d _p /D _i
q	concentration dans le solide (meq/ml lit)
q'	concentration dans le solide (meq/ml solide vrai)
Re'	nombre de Reynolds modifié Re' = u ₀ d _p /v(1-ε)
t	temps (sec)
U	débit (ml/sec)
u ₀	vitesse en fût vide (cm/sec)
u _i	vitesse intersticielle (cm/sec)
V _{ST}	volumè stoechiométrique (ml)
V _m	volumè mort dans le système
X = ln G(s*)	
Y = G'(s*)/G(s)	
x = Z/L	variable sans dimensions
Z	distance (cm)

Lettres grecques

ϵ porosité du lit

$\lambda = 1/(1+K/\epsilon)$

$\theta^* = t/t_{ST}$ temps réduit par le temps stoechiométrique

$\theta = t/\tau$ temps réduit par le temps de passage

τ temps de passage (sec)

$\nabla \equiv \partial^2/\partial x^2$

μ moments des distributions

ν viscosité cinématique $\nu = \mu/\rho (\text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$

Fonctions

$$\text{erf } x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\text{erfc } x = 1 - \text{erf } x$$

BIBLIOGRAPHIE

- A1 AMUNDSON N. et LAPIDUS L.
The effect of Longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columus - J. Phys. Chem. 56, 984 (1952)
- B1 BISHOFF K. et LEVENSPIEL O.
Patterns of flow in chemical process vessels in Advances Chemical Engineering, vol. 4 (1963)
- B2 BASS J.
Cours de Mathématiques, Tome II, Masson et Cie (1968)
- B3 BRENNER H.
The diffusion model of Longitudinal mixing in beds of finite lenght Chem. Eng. Sci. 17, 229 (1962)
- G1 GEANKOPLIS J. et LILES A.
Axial diffusion of liquids in packed beds and end effects - A.I.Ch.E. Journal 6 (4) 591 (1960)
- H1 HELFFERICH F.
Ion exchange ed Mc Graw Hill (1962)
- H2 HASHIMOTO I. et col.
Peclet numbers and retardation factors for ion exchange columns - Ind. Eng. Chem. 3 (3) 213 (1964)
- H3 HODGMAN C. et col.
Handbook of chemistry and Physics - Chemical Rubber Publishing Company (1961)
- H4 HIBY J.
Third Congress of the European Fed. of Chem. Engrs. The interaction between fluids and particles - Inst. Chem. Eng. London C71 (1962)
- H5 HIMMELBLAN D. et BISHOFF K.
Process analysis and simulation - Wiley (1968)
- J1 JEFFREYS G. et JENSON N.
Mathematical methods in chemical engineering- Academic Press (1968)
- K1 KRAUS K.
Adsorption of HCl by a strong base anion exchange - J. Am. Chem. Soc. 75, 1457 (1953)
- L1 LEVENSPIEL O.
Chemical Reaction Engineering - Wiley (1972)
- M1 MILLER S. et KING C.
Axial dispersion in liquid flow through packed beds - A.I.Ch.E. Journal 12 (4), 767 (1966)

M2

MICHELSEN M. et OSTERGAARD K.

The use of residence time distributions data for estimation of parameters in the axial dispersion model - Chem. Eng. Sci. 25 583 (1970)

M3

MIDOUX N.

Etude de la dispersion axiale dans la phase gazeuse des colonnes à garnissage - Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Nancy (1972)

M4

MIYAUCHI T.

Film coefficient of mass transfer between particles and fluid in packed beds - CHISA (1972)

N1

NELSON F.

Adsorption of acids by strong base anion exchange resins in polyvalent forms - J. Am. Chem. Soc. 77, 329 (1955)

P1

PRAUSNITZ J. et CAIRNS E.

Longitudinal mixing in packed beds - Chem. Eng. Sci. 12 (20) (1960)

T1

TURNER A.

Heat and concentration waves - Academic Press (1972)

T2

TONDEUR D.

Le lavage des gâteaux de filtration - Conférence au CPIC (1972)

V1

VIETH W. et col.

Permeability and washing characteristics of flocculated Kaolinite filter cakes - Ind. Eng. Chem. Fund. 6 (1) 33 (1967)

CHAPITRE 7

ETUDE THEORIQUE DE L'ECHANGE D'IONS EN LIT FIXE

1 - INTRODUCTION

2 - ETUDE THEORIQUE

2.1 - Modèle étagé

Simulation d'une colonne échangeuse d'ions par le modèle des mélangeurs en cascade

2.1.1 - Théorie de l'équilibre

2.1.2 - Considération des phénomènes diffusionnels

2.2 - Modèle différentiel

Solution analytique du système d'équations aux dérivées partielles qui traduisent le comportement d'un lit fixe avec les différents mécanismes contrôlant le processus

2.2.1 - Travaux d'ACRIVOS

2.2.2 - Présent travail : modèle d'une colonne échangeuse d'ions faisant intervenir la dispersion axiale, la diffusion externe et la diffusion interne (cas d'une isotherme irréversible) (modèle d'ACRIVOS généralisé)

3 - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE L'ETUDE THEORIQUE

3.1 - Technique expérimentale

3.2 - Résultats bibliographiques sur le coefficient de transfert de matière dans le film

3.3 - Vérification du modèle développé dans le paragraphe 2.2.2

4 - CONCLUSIONS

ANNEXES

FIGURES

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

1 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre on développera une étude concernant la prévision des fronts de perçage dans une colonne échangeuse d'ions. On considère tout d'abord la colonne comme une série de mélangeurs en cascade et on suppose que l'équilibre entre la solution et la résine dans chaque mélangeur est établi constamment (isotherme suivant une loi d'action de masse). Cette approche permet la visualisation des notions de front stable et front dispersif présentées dans le chapitre 4.

En plus l'utilisation de ce modèle nous permet le calcul de l'état de la colonne après une saturation (ou régénération) partielle par un procédé itératif, en particulier quand le régime cyclique est établi.

Dans les conditions de nos expériences on peut s'attendre à une influence de la dispersion axiale sur les fronts d'échange (voir annexe 1). Des études considérant la dispersion axiale et un phénomène cinétique (diffusion dans le film ou diffusion interne) ont été faites par ACRIVOS [A1], QUILICI et VERMEULEN [Q1]. On met en évidence expérimentalement par des "tests" d'interruption que dans la partie finale des courbes de perçage il faut tenir compte de la diffusion interne ; ceci nous a amené à formuler un modèle où on tient compte de trois mécanismes : dans la première partie du front les mécanismes régissant le comportement de la colonne sont la dispersion axiale et la diffusion externe et dans une deuxième partie la dispersion axiale et la diffusion interne.

On présente en outre une expression générale pour les concentrations à la sortie d'une colonne considérée comme une cascade de mélangeurs, en régime cyclique et dans le cas particulier d'une isotherme linéaire. Cette expression contient un "terme de mémoire" dû aux conditions dans les mélangeurs précédents au début de l'étape en considération, et est en principe facilement utilisable pour le calcul des colonnes d'adsorption gaz-solide, puisque dans ces cas l'isotherme est linéaire dans les domaines de travail. Ce traitement permet en outre, une vérification supplémentaire de certaines hypothèses de travail utilisées par DODDS et TONDEUR [D3] à propos du régime cyclique dans les opérations d'adoucissement de l'eau.

2 - ETUDE THEORIQUE

Dans le texte ci-dessous on développera deux types de simulations des courbes de perçage obtenues à la sortie d'une colonne échangeuse d'ions. Le premier fait appel au modèle des mélangeurs en cascade, considérant dans chaque mélangeur une isotherme d'équilibre entre la résine et la solution du type loi d'action de masse* ; le deuxième sera présenté à partir du bilan de matière sur une tranche différentielle du lit.

* On signale au passage l'analogie complète entre la constante d'équilibre ainsi définie et la notion de volatilité relative utilisée en distillation, entre deux composants 1 et 2 à séparer

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} = \frac{y_1 (1-x_1)}{x_1 (1-y_1)} \quad \text{soit} \quad y_1 = \frac{\alpha_{12} x_1}{1 + (\alpha_{12} - 1)x_1}$$

On reviendra plus loin sur les analogies entre ces deux opérations dites unitaires du génie chimique.

2.1 - MODELE ETAGÉ D'UNE COLONNE

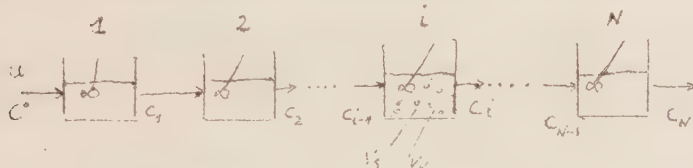
Simulation d'une colonne échangeuse d'ions par une cascade de mélangeurs

On sera conduit à analyser deux cas : le premier concerne l'équilibre instantané entre la résine et la solution dans chaque mélangeur (on appellera ce paragraphe "théorie de l'équilibre") ; le deuxième fera intervenir une loi de cinétique de transfert de matière (soit dans le film, soit dans la résine).

2.1.1 - Théorie de l'équilibre

A - Traitement mathématique

Considérons une cascade de mélangeurs contenant chacun un volume V_s de solution et un volume "vrai" de résine V_R .



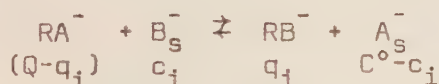
L'équation de bilan de matière en régime transitoire s'écrit, pour le mélangeur i ,

$$U c_{i-1} = U c_i + V_s \frac{dc_i}{dt} + V_R \frac{dq_i}{dt} \quad (2.1)$$

L'isotherme d'équilibre s'exprime par

$$K = \frac{q_i (C^0 - c_i)}{(Q - q_i) c_i} \quad (2.2)$$

étant donnée la réaction d'échange, avec les concentrations respectives à l'équilibre :



Il résulte de l'équation (2.2) que

$$\frac{dq}{dt} = KQ \frac{C^0}{[C^0 + c_i (K-1)]^2} \frac{dc_i}{dt}$$

et moyennant l'introduction des variables

$$\frac{V_s}{U} = \frac{\tau}{N} \quad \frac{V_R}{V_s} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \quad x_{i-1} = \frac{c_{i-1}}{C^0} \quad x_i = \frac{c_i}{C^0}$$

$$t_{sT} = \tau \left[1 + \frac{(1-\epsilon)Q}{\epsilon C^0} \right] \quad \theta^* = \frac{t}{t_{sT}}$$

le bilan de matière (2.1) devient

$$x_{i-1} = x_i + \frac{1}{N} \frac{\epsilon C^0}{\epsilon C^0 + (1-\epsilon)Q} \left[1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{KQ C^0}{\{C^0 + c_i (K-1)\}^2} \right] \frac{dx_i}{d\theta^*}$$

et finalement

$$\boxed{\frac{dx_i}{d\theta^*} = \frac{x_{i-1} - x_i}{f(x_i)}} \quad (2.3)^* \quad \text{où} \quad f(x_i) = \frac{1}{N} \frac{\epsilon C_0}{\epsilon C_0 + (1-\epsilon)Q} \left[1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{KQ}{C_0 \{1+x_i(K-1)\}^2} \right]$$

Il est évident que dans le cas d'une isotherme linéaire $K=1$ on retrouve les résultats présentés dans le chapitre sur la sorption de HCl sur une résine RCl⁻, c'est à dire

$$F(\theta^*) = 1 - e^{-N\theta^*} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(N\theta^*)^i}{i!} \quad \text{réponse à un échelon}$$

et

$$E(\theta^*) = \frac{N}{(N-1)!} (N\theta^*)^{N-1} \exp(-N\theta^*) \quad \text{réponse impulsionnelle}$$

Il est possible dans ce cas particulier de trouver l'expression analytique de la concentration à chaque instant dans la phase de saturation (ou de régénération) à la sortie de la colonne, en régime cyclique (annexe 3).

Pour K différent de 1 l'intégration analytique de l'équation (2.3) n'est plus possible et l'intégration a été faite par une méthode numérique, en l'occurrence, la méthode de Runge-Kutta du 4ème ordre après avoir écrit une "subroutine" appropriée au problème.

B - Présentation des résultats calculés sur ordinateur

B.1 - Front stable et front dispersif

On montrera tout d'abord sur les figures 2.1 et 2.2 la visualisation des notions de "front stable" et de "front dispersif" par l'utilisation de ce modèle. On a considéré la colonne comme une cascade de 5 mélangeurs et on remarque pour une isotherme favorable (figure 2.1, $K=2$) que la forme du front à la sortie de la colonne est pratiquement la même qu'à la sortie du deuxième mélangeur. Par contre dans le cas d'une isotherme défavorable (figure 2.2, $K=0.5$) le front s'étale de plus en plus conformément aux principes énoncés par DE VAULT et rappelés dans le chapitre 4.

B.2 - Influence de la constante d'équilibre sur la forme des fronts

Sur la figure 2.3 on montre, pour une colonne considérée comme une cascade de 10 réacteurs, l'influence de K sur la forme des fronts d'échange. Sur la figure 2.3' les mêmes calculs sont présentés pour une colonne constituée par 3 mélangeurs.

B.3 - Influence du nombre N de mélangeurs (ou de la dispersion axiale) sur les fronts d'échange

Sur la figure 2.4 on présente l'influence du nombre de mélangeurs sur un front dispersif ($K=0.5$). La courbe représentative de la théorie de l'équilibre

$$F = \frac{\sqrt{\frac{r}{T}} - r}{1-r}$$

est figurée en trait pointillé ; cela correspond à l'absence de dispersion axiale ($N=\infty$).

* Voir annexe 2 - Dans le cas d'un seul réacteur agité, il est possible de trouver une relation analytique entre x_1 et θ^*

On s'aperçoit que pour N suffisamment élevé on s'approche de la courbe prévue par la théorie de l'équilibre ; ceci explique la façon d'obtenir la constante d'équilibre à partir d'un front de régénération. Ce moyen est raisonnable à condition que la dispersion axiale dans la colonne ne soit pas trop importante.

Sur la figure 2.4' on voit que pour $K > 1$ (front stable) on tend vers la discontinuité théorique quand N croît.

C - Application de la théorie précédente au calcul des colonnes échangeuses d'ions

Si on reprend la notion de "largeur de la zone d'échange z_E ", introduite dans le chapitre sur la revue des modèles des colonnes, et valable pour le cas des fronts stationnaires, on a

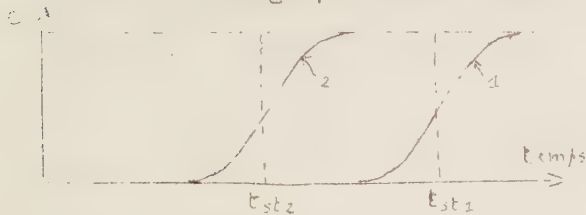
$$\frac{z_E}{L} = \theta_s^* - \theta_E^*$$

où θ_s^* et θ_E^* sont les temps réduits (par le temps stoechiométrique) correspondants respectivement à $c_s = 0.95 C^0$ et $c_E = 0.05 C^0$. On peut alors obtenir une relation entre N et z_E/L (pour chaque valeur de K) du type

$$N = a \left(\frac{z_E}{L} \right)^b \quad (2.5)$$

Sur la figure 5 on porte N en fonction de z_E/L pour différentes valeurs de K sur un papier log-log, et ce qui se traduit par un réseau de droites.

Dans une opération industrielle, la saturation suit une régénération partielle et les expériences nous montrent que la forme des fronts de saturation ne change pas. On a donc :



- 1-Saturation après régénération totale
- 2-Saturation après régénération partielle

$$\{\theta_s^* - \theta_E^*\}_2 > \{\theta_s^* - \theta_E^*\}_1$$

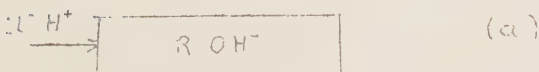
où les indices 1 et 2 sont les numéros des expériences indiquées ci-contre.

Il en résulte

$$\left\{ \frac{z_E}{L} \right\}_2 > \left\{ \frac{z_E}{L} \right\}_1$$

et la figure 5 nous montre que $\{N\}_2 < \{N\}_1$ sur une droite à $K = \text{constante}$.

Essayons d'expliquer ces résultats d'un point de vue qualitatif avec les schémas suivants :



Rappelons que

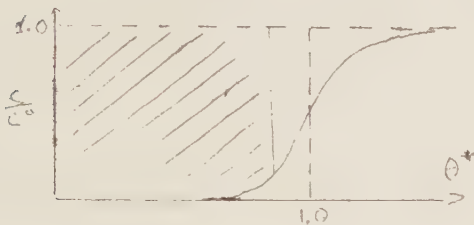
$$z_E = \frac{C^0 (V_s - V_E)}{A(Q + \epsilon C_0)}$$

L'accroissement de z_E (pour une même longueur effective de colonne) revient à une diminution de la section A de la colonne, c'est à dire, à considérer le schéma (c) comme



et en conséquence $\left(\frac{z_E}{L}\right)_2 > \left(\frac{z_E}{L}\right)_1$

On peut d'autre part définir la quantité de soluté fixée dans la résine F_s , représentée dans le schéma ci-dessous par le rapport entre la surface hachurée et la surface totale correspondante au temps stoechiométrique ($\theta^*=1$, d'où une surface unitaire en coordonnées normalisées) et porter



$$F_s = \Phi(\theta^*) \quad (2.6)$$

pour un K donné et N comme paramètre. Les figures 6A, 6B et 6C sont des exemples de calcul qui permettent de prévoir les quantités de saturant (ou de régénérant) fixées sur la résine à un temps donné (la constante d'équilibre K et N étant connus par ailleurs).

Les courbes $F_R = (\theta^*)^R$ sont obtenues de façon analogue à celle décrite ci-dessus pour $F_s = (\theta^*)$.

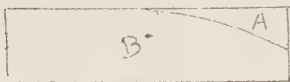
Le calcul se développera de la façon suivante. Considérons une colonne complètement régénérée sur laquelle on a obtenu un front isolé de saturation. Ceci nous permet de calculer z_E/L et par la figure 5 le nombre N de mélangeurs en série. L'hypothèse de calcul est que la forme du front de saturation ne change pas avec le taux de régénération.

On arrête donc la saturation au "point de perçage" θ_p^* ; on connaît par la figure 6C, la quantité de saturant fixée F_{s1} et



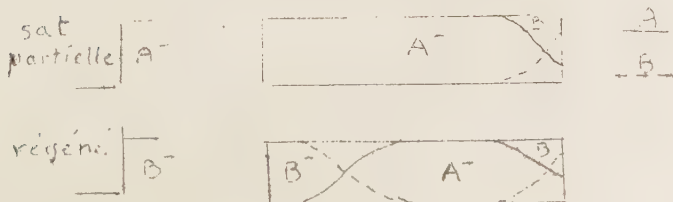
$$F_{s1} + F_{R1} = 1$$

On passera ensuite un certain volume de régénérant et à la fin de cette étape on a dans la colonne la distribution ci-contre, avec



$$F_{s2} + F_{R2} = 1$$

Le calcul de F_{R2} implique l'hypothèse que la forme du front de régénération est indépendante du taux de saturation. Ceci est raisonnable dans une opération industrielle, puisque le front de saturation occupant le bout de la colonne, tout se passe comme si le front de régénération n'interférait pas avec le front de saturation précédent



Connaissant F_{R2} on déduit la quantité de résine "disponible" Q_2 pour la phase suivante de saturation; ainsi

$$t_{ST2} = \tau \frac{Q_2}{\epsilon C_0}$$

et on déduit le nouveau z_E/L d'où le nombre N à utiliser pour calculer la fraction F_{s3} fixée dans l'étape suivante de saturation. On peut ainsi calculer l'état de la colonne à l'aide des figures 2.5 et 2.6 par ce procédé itératif et en particulier quand le régime cyclique est atteint.

ORGANIGRAMME DE CALCUL
(les flèches indiquent les grandeurs à calculer)

ETAT de la colonne	F_R	F_s	Procédure de calcul
INITIAL	1	0	
A LA FIN de la saturation 1	F_{R1}	F_{s1}	$t_{sT0} = \tau \frac{Q}{\epsilon C_0} \rightarrow \left(\frac{z_E}{L}\right)_0 \rightarrow N_0 \rightarrow F_{s1}$
A LA FIN de la régénération 2	F_{R2}	F_{s2}	$t_{sT1} = \tau \frac{Q_1}{\epsilon C_0} \rightarrow \left(\frac{z_E}{L}\right)_1 \rightarrow N_1 \rightarrow F_{R2}$
A LA FIN de la saturation 3	F_{R3}	F_{s3}	$t_{sT2} = \tau \frac{Q_2}{\epsilon C_0} \rightarrow \left(\frac{z_E}{L}\right)_2 \rightarrow N_2 \rightarrow F_{s3}$

Cette méthode est très générale, dans la mesure où les hypothèses faites sont valables, alors que le calcul présenté en annexe 3 ne s'applique qu'à un système à isotherme linéaire.

2.1.2 - Considération des phénomènes diffusionnels : transfert dans le film

Considérons la colonne comme une série de réacteurs parfaitement agités et écrivons les équations du bilan de matière et la loi cinétique pour le réacteur i ; on a respectivement :

$$UC_{i-1} = UC_i + V_s \frac{dc_i}{dt} + V_R \frac{dq_i}{dt} \quad (2.4)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = (k_f a_p) (C - C_i^*) \quad (2.5)$$

où V_R et V_s sont les volumes de solution et de résine en chaque mélangeur

Moyennant l'introduction des variables sans dimension déjà mentionnées au paragraphe 2.1, et compte tenu de

$$q_i = \frac{KQ C_i}{C^0 + C_i (K-1)}$$

on a :

$$\frac{dx_i}{d\theta^*} = \frac{x_{i-1} - x_i - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{1}{N} (k_f a_p) \tau \left[x_i - \frac{y_i}{y_i + K(1-y_i)} \right]}{\frac{1}{N} \frac{\epsilon C_0}{\epsilon C_0 + (1-\epsilon)Q}} \quad (2.4')$$

$$\frac{dy_i}{d\theta^*} = \frac{(k_f a_p) \tau C^0}{Q} \frac{\epsilon C_0 + (1-\epsilon)Q}{\epsilon C_0} \left[x_i - \frac{y_i}{y_i + K(1-y_i)} \right] \quad (2.5')$$

On a donc une forme générale

$$\frac{dx_i}{d\theta^*} = f(x_{i-1}, x_i, y_i)$$

$$\frac{dy_i}{d\theta^*} = g(x_i, y_i)$$

Pour le cas de la diffusion interne les fonctions f et g seront remplacées par f' et g' . Toutefois l'intégration de ce système d'équations par la méthode de Runge Kutta du 4ème ordre pose des problèmes de temps de calcul qui est très long en raison du pas d'intégration à utiliser*. Par contre la simulation par la cascade de réacteurs agités a l'avantage de n'avoir besoin que d'une très faible capacité de mémoire puisqu'il faut garder simplement en mémoire $x_{i-1}(\theta)$ et $x_i(\theta - \Delta\theta)$ pour calculer $x(\theta)$.

Simplifications

A- Isotherme linéaire

Si $K=1$ le système d'équations (2.4') et (2.5') devient

$$\frac{dx_i}{d\theta^*} = B \left\{ \frac{x_{i-1} - x_i - \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{1}{N} (k_f a_p) \tau (x_i - y_i)}{\tau} \right\}$$

$$\frac{dy_i}{d\theta^*} = M (x_i - y_i)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } M &= \frac{(k_f a_p) C_o}{Q} t_{sT} \\ B &= \frac{t_{sT} N}{\tau} \\ C &= \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{(k_f a_p) \tau}{N} \end{aligned}$$

et la fonction de transfert

$$G(s) = [g_1(s)]^N = \left[\frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_{i-1}} \right]^N = \left[\frac{B(s+M)}{s^2 + (M+B+CB)s + MB} \right]^N$$

$$G(s) = \frac{\left(N \frac{t_{sT}}{\tau} \right)^N}{(r_1 - r_2)^N} \left[\frac{r_1 + M}{s - r_1} - \frac{r_2 + M}{s - r_2} \right]^N$$

avec

$$r_1 = \frac{-(N+M) \frac{t_{sT}}{\tau} + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(N+M) \frac{t_{sT}}{\tau} - \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\Delta = \left[\frac{t_{sT}}{\tau} (N+M) \right]^2 - 4NM \frac{t_{sT}}{\tau}$$

* Nous ne présentons pas ici les calculs effectués sur ordinateur puisque un changement de pas d'intégration a conduit à des résultats différents. On compte améliorer le temps de calcul par l'utilisation d'un pas variable et pouvoir arriver, ainsi à tirer toutes les possibilités que nous donnent ce traitement, en particulier à séparer les contributions dues au transfert dans le film et à la dispersion axiale (traduite par un "vrai" nombre N de mélangeurs).

B - Extension des travaux de Marchello à N réacteurs

Le bilan de matière (2.4) dans sa formule simplifiée [M4] s'écrit (voir chapitre 3 - Etude du réacteur agité ouvert)

$$U C_{i-1} = U C_i + V_R \frac{dq_i}{dt} \quad (2.4.1)$$

L'introduction des variables

$$\begin{aligned} \frac{V_R}{U} &= \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\tau}{N} & \theta^* &= \frac{t}{t_{sT}} = \frac{t}{\tau A} & A &\equiv \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{Q}{C_0} & N_F &= \frac{K_f a_p C_0}{Q} \tau A \\ F_i &= \frac{C_i}{C_0} & y_i &= \frac{q_i}{Q} \end{aligned}$$

réduit le système d'équations (2.4.1) et (2.5) à

$$F_{i-1} = F_i + \frac{1}{N} \frac{dy_i}{d\theta^*}$$

$$\frac{dy_i}{d\theta^*} = N_F [F - y]$$

La fonction de transfert du mélangeur i s'écrit alors

$$g_i(s) = \frac{\overline{F_i}}{\overline{F_{i-1}}} = \frac{N}{N+N_F} \frac{N_F + s}{s + \frac{NN_F}{N+N_F}}$$

et la fonction de transfert de la colonne

$$G(s) = \left(\frac{N}{N+N_F} \right)^N \left(\frac{s+N_F}{s + \frac{NN_F}{N+N_F}} \right)^N$$

L'inversion de cette expression conduit à la réponse impulsionnelle

$$E(\theta^*) = \left(\frac{N}{N+N_F} \right)^N \sum_{i=1}^N \frac{N!}{(N-i)! i!} \left(\frac{N_F^2}{N+N_F} \right)^i \frac{\theta^{*i-1}}{(i-1)!} \exp - \frac{NN_F}{N+N_F} \theta^*$$

et le premier moment de $E(\theta^*)$ est

$$\mu_1 = 1 - N + \frac{N}{N_F}$$

Pour

$$N = 1 \quad \mu_1 = \frac{1}{N_F}$$

2.2 - MODELE DIFFERENTIEL D'UNE COLONNE

Solution analytique du système d'équations aux dérivées partielles qui traduisent le comportement d'un lit fixe avec différents mécanismes qui contrôlent le processus (dispersion axiale, diffusion externe, diffusion interne) dans le cas d'une isotherme irréversible

2.2.1 - Travaux précédents : modèles à deux mécanismes

Le problème de la "percolation" en lit fixe a été abordé par LIGHTFOOT [L3] et résolu par ACRIVOS [A1] dans le cas où les mécanismes qui contrôlent le processus sont la dispersion axiale et la diffusion dans le film (ceci dans le cas d'un front stable).

Les équations du problème sont :

1 - Le bilan de matière

$$D_i \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = u_i \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (A.1)$$

2 - La loi cinétique

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f [C - C^*(q)] \quad (A.2)$$

3 - Les conditions aux limites

$$C = 0 \quad z \rightarrow +\infty$$

$$C = C_0 \quad z = 0 \quad \forall t$$

Rappelons que la vitesse de propagation du front est donnée par

$$W = \frac{u_i \epsilon C_0}{\epsilon C_0 + Q}$$

ACRIVOS [A1] introduit une variable qui "suit le front" et que l'on peut écrire dans notre notation comme

$$\bar{z} = (z - Wt) \frac{u_i}{D_i} \frac{Q}{\epsilon C_0 + Q}$$

et un groupe adimensionnel α qui montre l'influence relative de la dispersion axiale et de la résistance au transfert de matière dans le film

$$\alpha = \left[\frac{u_i Q}{\epsilon C_0 + Q} \right]^2 \frac{1}{D_i K_f} *$$

$$\text{Si } \epsilon C_0 \ll Q$$

$$\bar{z} = \frac{u_i}{D_i} (z - Wt)$$

* Les variables introduites par QUILICI $Z = (T-1)z \frac{u_0}{D_0}$ et $\beta = \frac{k_f D_0}{u_0^2}$ sont d'après [Q1] respectivement $Z = -\bar{z}$ et $\beta = 1/\alpha$.

Or ceci est vrai à condition que $\epsilon C_0 \ll Q$. C'est normalement le cas pour les processus contrôlés par le transfert dans le film ; cependant QUILICI et VERMEULEN ont gardé les mêmes variables pour les études en lit fixe contrôlées par la diffusion interne.

$$\alpha = \frac{u_0^2}{D_0 K_f} \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{K_f D_0^*}{u_0^2}$$

et les équations (A1) et (A2) deviennent

$$\frac{d^2 F}{dz^2} = \frac{dF}{dz} - \frac{dy}{dz} \quad (A.1)$$

avec

$$F = \frac{C}{C^0} \quad y = \frac{q}{Q}$$

ou

$$\boxed{\frac{dF}{dz} = F - y} \quad (A.1')$$

ET

$$\boxed{-\frac{dy}{dz} = \beta (F - F^*)} \quad (A.2')$$

avec

$$F^* = \frac{ry}{1 - (1-r)y}$$

A- Cas particuliers

A.1 - La dispersion axiale est le seul mécanisme contrôlant le processus. Cela revient à considérer la vitesse de transfert de matière dans le film comme infinie ; l'équation (A.1') s'écrit alors

$$-\frac{dF}{dz} = y^* - F \quad \text{avec} \quad y^* = \frac{F}{r + (1-r)F}$$

L'intégration de cette équation différentielle donne

$$\boxed{-z = \frac{1}{1-r} \ln \frac{F^r}{1-F} + \text{const}}$$

A.2 - Dispersion axiale+transfert dans le film (équilibre irréversible)

Les équations (A.1') et (A.2') permettent d'écrire

$$\frac{dy}{dF} = \beta \frac{(F - F^*)}{y - F}$$

L'application de la règle de l'Hôpital à cette équation permet de calculer

$$\left. \frac{dy}{dF} \right|_{F=0} = \frac{(1-r\beta) \pm \sqrt{(1-r\beta)^2 + 4\beta}}{2}$$

Dans le cas $r = 0$:

* Signification de β - Si on considère les nombres d'unités de transfert dus à la dispersion axiale $N_D = zu_0/D_0$ et au transfert dans le film $N_F = K_f z/u_0$, alors $\beta = N_F/N_D$

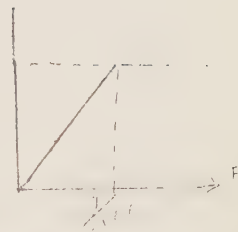
$$\left. \frac{dy}{dF} \right|_{F=0} = \frac{1 \pm \sqrt{1+4\beta}}{2}$$

et on a

$$\boxed{\begin{aligned} y &= \frac{1 + \sqrt{1+4\beta}}{2} F & 0 \leq F \leq (\lambda+1)^{-1} \\ y &= 1 & F > (\lambda+1)^{-1} \end{aligned}}$$

AVEC

$$\lambda = \frac{1}{2} (\sqrt{1+4\beta} - 1)$$



L'intégration de (A.1') conduit aux solutions suivantes

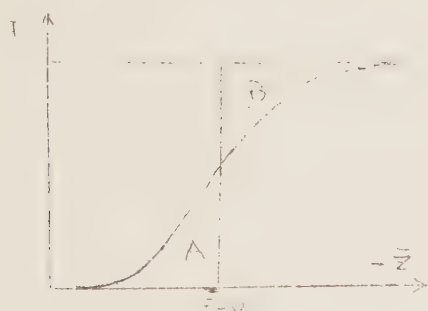
$$\boxed{-\bar{z} = \frac{1}{\lambda} \ln F + C_1} \quad 0 \leq F \leq (\lambda+1)^{-1} \quad (\text{A.3.1})$$

$$\boxed{-\bar{z} = -\ln(1-F) + C_2} \quad F \geq (\lambda+1)^{-1} \quad (\text{A.3.2})$$

La détermination des constantes d'intégration est faite par ACRIVOS à l'aide de la condition

$$\bar{z} = 0 \quad F = \frac{1}{2}$$

et par QUILICI et VERMEULEN à partir du bilan de matière



$$\int_{F=0.001}^{F=0.999} (1-F) d\bar{z} = \int_{F=0.001}^{F=F^*} (0.999-0.001) d\bar{z}$$

où F^* est la valeur de F telle que les aires A et B soient égales.

QUILICI et VERMEULEN [Q1] ont développé des solutions analogues à (A.3) pour le cas où les mécanismes qui contrôlent le processus sont :

- 1 - Dispersion axiale et diffusion dans les pores
- 2 - Dispersion axiale et diffusion interne

2.2.2 - Présent travail - Extension des travaux d'ACRIVOS

Modèle à trois mécanismes mis en jeu deux par deux

Au cours de nos expériences on s'est aperçu, notamment par des "tests d'interruption" que tout au moins dans la partie finale des fronts on doit tenir compte de la diffusion interne. Comme par ailleurs, la diffusion externe est souvent prédominante dans la partie initiale, nous avons cherché à construire un modèle mettant en jeu les trois mécanismes, sous la forme suivante :

- partie initiale du front ($0 < F < F_1$) : dispersion axiale+diffusion externe
- partie finale du front ($F_1 < F < 1$) : dispersion axiale+diffusion interne

La loi cinétique (A.2) s'écrira

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_f [C - C^*(q)] \quad \text{ou} \quad \frac{\partial q}{\partial t} = K_p [q^*(C) - q]$$

au point de transition F_i entre les deux régimes on aura

$$K_f [C - C^*(q)] = K_p [q^*(C) - q]$$

Si l'on considère que la diffusion dans le film est le mécanisme qui contrôle le processus jusqu'à $F=F_i$ et on pose comme condition limite

$$\bar{z} = 0 \quad F = F_i$$

L'équation (A.3.1) devient :

$$F = F_i \exp - \lambda \bar{z} \quad (A.4)$$

Dans la région contrôlée par la diffusion interne (toujours dans le cas de l'équilibre irréversible)

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t} &= K_p [Q - q] & \text{ou alors} \\ \frac{\partial y}{\partial \bar{z}} &= \delta [y - 1] & \text{avec } \delta = \frac{k_p D_0}{u_0^2} \frac{Q}{C_0} = \frac{N_p}{N_D} \\ & & \text{si } N_p = \frac{Q}{C_0} \frac{k_p z}{u_0} \end{aligned} \quad (A.5)$$

L'équation de (A.5) avec la condition limite

$$y = y_i \quad \bar{z} = 0$$

donne

$$y = 1 + (y_i - 1) \exp \bar{z} \delta \quad (A.6)$$

Si on remplace (A.5) et (A.6) dans l'équation (A.1), l'intégration conduit à :

$$F = C_1 \exp \bar{z} + C_2 - \frac{y_i - 1}{\delta - 1} \exp \bar{z} \delta$$

La détermination des constantes C_1 et C_2 est faite par considération des conditions suivantes :

$$1 - \bar{z} = -\infty \quad F = 1$$

Ceci implique $C_2 = 1$

$$2 - \bar{z} = 0 \quad F = F_i \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{(\delta - 1)(F_i - 1) + (y_i - 1)}{\delta - 1}$$

et finalement

$$F = 1 + \frac{(\delta - 1)(F_i - 1) + (y_i - 1)}{\delta - 1} \exp \bar{z} - \frac{y_i - 1}{\delta - 1} \exp \bar{z} \delta \quad (A.7)$$

Il est intéressant de remplacer dans les solutions (A.4) et (A.7) F_i et y_i en fonction des paramètres connus.

Ainsi la relation, valable pour le point de transition F_i

$$K_p [Q - q_i] = K_f C_i$$

permet d'écrire, compte tenu de

$$\beta = \frac{\frac{K_f D_o}{u_o^2}}{\frac{K_p D_o Q}{u_o^2 C_o}} = \frac{K_f}{K_p} \frac{C_o}{Q}$$

$$y_i = 1 - \frac{\beta}{\delta} F_i \quad (A.8)$$

D'autre part les équations (A.2'), (A.4), (A.8) et la condition $y=y_i$ à $\bar{z}=0$ permettent d'écrire

$$y = \frac{\beta}{\lambda} F + 1 - \frac{\beta}{\lambda} F_i - \frac{\beta}{\delta} F_i$$

Finalement la condition limite $F=y=0$ pour $\bar{z}=\infty$ conduit à

$$F_i = \frac{1}{\frac{\beta}{\lambda} + \frac{\beta}{\delta}} = \frac{\lambda \delta}{\beta(\lambda + \delta)} \quad (A.8')$$

La solution du problème est donc

$$F = \frac{\lambda \delta}{\beta(\lambda + \delta)} \exp - \lambda \bar{z} \quad (A.9)$$

dans la région contrôlée par la diffusion dans le film, et

$$F = 1 + \frac{\frac{\lambda}{\beta} \delta (\delta - 1) + \delta (1 - \lambda) - \delta^2}{(\lambda + \delta) (\delta - 1)} \exp \bar{z} + \frac{\lambda}{(\delta + \lambda) (\delta - 1)} \exp \delta \bar{z} \quad (A.10)$$

dans la région contrôlée par la diffusion interne.

Il est intéressant de considérer les solutions dans le domaine du temps. L'équation (A.9) peut s'écrire, compte tenu de

$$\bar{z} = (z - Wt) \frac{u_o}{D_o} = (z - \frac{u_o C_o}{Q} t) \frac{u_o}{D_o}$$

* On peut obtenir cette relation plus simplement ; on a

d'où
$$y_i = \frac{1 + \sqrt{1 + 4\beta}}{2} F_i = (1 + \lambda) F_i \quad \text{et} \quad y_i = 1 - \frac{\beta}{\delta} F_i$$

$$F_i = \frac{1}{1 + \lambda + \frac{\beta}{\delta}} \text{ . Compte tenu de } \beta = \lambda(\lambda + 1) \text{ on a la relation (A.8').}$$

et de la condition limite $\bar{z}=0$, $F=F_i$ à $t=t_i$

$$F(t) = \frac{\lambda \delta}{\beta(\lambda+\delta)} \exp \left[+ \lambda \frac{(t-t_i)}{\Omega} \right]$$

où

$$\Omega = \frac{Q D_o}{C_o u_o} = \frac{1}{Pe} t_{sT} \quad \text{avec} \quad Pe = \frac{u_o L}{D_o} \quad \text{et} \quad t_{sT} = \frac{\tau Q}{\epsilon C_o}$$

soit

$$F(\theta^*) = \frac{\lambda \delta}{\beta(\lambda+\delta)} \exp \lambda Pe (\theta^* - \theta_i^*) \quad \text{avec} \quad \theta^* = \frac{t}{t_{sT}} \quad (A.9')$$

valable dans la région contrôlée par la diffusion externe ($F \leq F_i$)

D'autre part, dans la région contrôlée par la diffusion interne, on aura à partir de (A.10) :

$$F(\theta^*) = 1 + \frac{\frac{\lambda}{\beta} \delta (\delta-1) + \delta (1-\lambda) - \delta^2}{(\lambda+\delta) (\delta-1)} \exp \{ -Pe(\theta^* - \theta_i^*) \} + \left\{ \frac{\lambda}{(\delta+\lambda) (\delta-1)} \right\} \exp \{ -\delta Pe(\theta^* - \theta_i^*) \} \quad (A.10')$$

On peut, comme précédemment expliciter t_i (ou θ_i^*) en fonction des paramètres connus. Il suffit de considérer que

$$\int_0^{F_i} \theta^* dF + \int_{F_i}^1 \theta^* dF = 1$$

d'où compte tenu des expressions (A.9') et (A.10')

$$\theta_i^* = 1 - \frac{1}{Pe} \left[\frac{\beta \delta (\lambda+\delta) - \delta^2 (\lambda+1) + \lambda \beta}{\beta \delta (\lambda+\delta)} \right]$$

Simplifications

En absence de dispersion axiale l'introduction des variables

$$\bar{z}' = \frac{z-wt}{u_o}$$

$$\beta' = K_f$$

$$\delta' = K_p \frac{Q}{C_o}$$

permet d'arriver par des calculs analogues à

$$F = \frac{\delta'}{\delta'+\beta'} \exp - \bar{z}' \beta' \quad F \leq F_i \quad (\text{diffusion externe})$$

et

$$F = 1 - \frac{\beta'}{\delta'+\beta'} \exp \bar{z}' \delta' \quad F \geq F_i \quad (\text{diffusion interne})$$

En conclusion, on peut dire qu'il est possible de tenir compte de trois mécanismes (dispersion axiale, diffusion externe et diffusion interne) dans la description des fronts de saturation, avec équilibre irréversible.

3 - VERIFICATION EXPERIMENTALE DE L'ETUDE THEORIQUE

Dans le texte qui suit on décrira tout d'abord la technique expérimentale utilisée dans les expériences sur colonne. Ensuite, on passera en revue les résultats bibliographiques concernant le coefficient de transfert dans le film que l'on introduira dans le modèle de la colonne d'échange d'ions testé dans la troisième partie de ce chapitre.

3.1 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

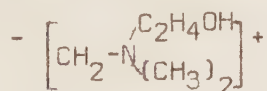
Le montage expérimental utilisé dans les expériences sur colonne est montré sur la figure 3.1. La solution de saturant (ou de régénérant) contenue dans un bac est envoyée dans la colonne à l'aide d'une pompe péristaltique "Desaga", le débit étant mesuré à l'aide d'un rotamètre. L'effluent de la colonne est analysé par conductimétrie (conductimètre "TACUSSEL" type CD7N) et le signal enregistré sur un enregistreur SEFRAM. Toutefois, on récupérait toujours l'effluent à l'aide d'un collecteur de fractions "Verre et Technique" dont la détection de niveau était faite par une cellule photoélectrique et on procédait à l'analyse des ions (Cl^- , OH^- et SO_4^{2-} dans le cas le plus général) par les méthodes décrites en annexe de la dernière partie (Application à la déminéralisation de l'eau). On parlera plus en détail de la colonne et la résine utilisées.

a) La colonne

La colonne est constituée par un tube en PLEXIGLAS d'environ 19 cm de longueur et de 2,6 cm de diamètre. Les deux extrémités de la colonne sont filetées de façon à permettre le raccord avec les "têtes de colonne" (détail 1). L'entrée du fluide se fait par un trou central et quatre autres disposés autour de celui-ci. En bas de la colonne une toile empêche la résine de sortir de la colonne.

b) La résine

La résine utilisée dans nos expériences est une résine anionique forte du type II DUOLITE A102D" dont le groupement fonctionnel est :



provenant de la diméthyléthanolamine et fabriquée par DIAPROSIM. Ce détail est très intéressant pour la visualisation de la propagation du front de saturation (passage de HCl sur une résine ROH⁻).

3.2 - RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE DANS LE FILM DANS UN LIT FIXE

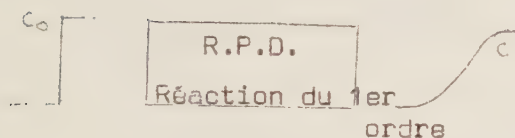
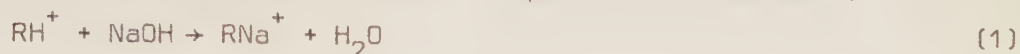
A - Techniques utilisées

L'étude des vitesses de transfert de matière entre un fluide et un lit de particules a été l'objet de nombreux travaux [D1, G1, G2, T1, T2]. Les

systèmes utilisés pour ces travaux peuvent se classer [M1] en trois catégories

- 1 - évaporation de liquides purs à partir de la surface de particules poreuses
- 2 - sublimation de particules (naphtalène, etc...)
- 3 - dissolution de particules solides (acide benzoïque, β -naphthol, etc...)

Cette dernière procédure est la plus largement employée [D1, W1]. Mais on doit mentionner en particulier la technique utilisée par MIYAUCHI et col. [M2, M3] pour la détermination du coefficient de transfert dans le film. Ainsi, pour un système liquide-solide, il utilise la réaction d'échange d'ions accompagnée de neutralisation (réaction rapide et irréversible)

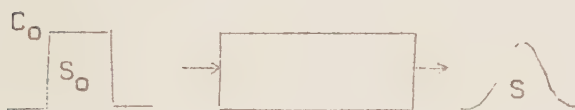


La réponse d'un réacteur piston avec dispersion axiale et réaction irréversible du 1er ordre, à l'état stationnaire est bien connue :

$$\frac{C}{C_0} = f(\text{Pe}, K)^*$$

K étant la constante cinétique (ou dans le cas ci-dessus le coefficient de transfert dans le film).

Il est évident que la réponse d'un lit sous forme RH^+ à un échelon de NaOH ne permettrait pas la détermination de K (étant connu Pe) puisque lorsque la résine est saturée on devrait retrouver la concentration initiale. Alors MIYAUCHI [M2] utilise une procédure astucieuse : il introduit à l'entrée d'un lit de résine RH^+ un créneau dont la surface est S_0 et il suit la réponse de surface S. Il démontre par des considérations simples dans le domaine de Laplace que :



$$\frac{C}{C_0} = \frac{S}{S_0} = f(\text{Pe}, K)^{**}$$

et il peut ainsi calculer k étant connu Pe.

B - Correlations empiriques de la littérature

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux analogies entre les trans-

* La solution de l'état stationnaire avec les conditions aux limites de DANCKWERTS, est

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4\beta \exp \text{Pe}/2}{(1+\beta)^2 \exp \beta \frac{\text{Pe}}{2} - (1-\beta)^2 \exp -\frac{\beta \text{Pe}}{2}} \quad \text{avec } \beta = \sqrt{1 + \frac{4N_R}{\text{Pe}}} \quad N_R = \frac{KL}{u_0} \quad \text{Pe} = \frac{u_i L}{D}$$

** Si $X(s)$ est la transformée du signal d'entrée et $Y(s)$ la transformée du signal de sortie, on peut définir la fonction de transfert $G(s) = Y(s)/X(s)$. La réponse à un créneau $x(t)$ est alors $y(t) = L^{-1}[Y(s)]$, soit

$$Y(s) = \int_0^\infty y(t) e^{-st} dt \quad \text{et} \quad S = \int_0^\infty y(t) dt = Y(s) \Big|_{s=0} \quad \text{De même}$$

$$X(s) = \int_0^\infty x(t) e^{-st} dt \quad \text{et} \quad S_0 = \int_0^\infty x(t) dt = X(s) \Big|_{s=0} \quad \text{d'où } \frac{S}{S_0} = G(s) \Big|_{s=0}$$

Or la concentration de l'état stationnaire est par application du théorème de la valeur finale $C/C_0 = \lim_{s \rightarrow 0} G(s)$ d'où $C/C_0 = S/S_0$.

$s \rightarrow 0$

fert de chaleur, matière et quantité de mouvement entre un fluide et un lit fixe de particules [B1,H1,T1,T2].

HUGHMARK [H1] utilise dans cette analogie le modèle de CARMAN pour les milieux poreux et présente deux correlations :

$$1 - Sh = \frac{k_{de}}{D} = f \left(\frac{1}{Sc Re} \right) \quad \text{régime laminaire (exposant de } Sc=1 \text{ vérifie les résultats de [G1,G2,D1])}$$

$$2 - Sh = 0.22 Re^{2/3} Sc^{1/3} \\ \text{ou } K = 0.22 u_g Re^{-1/3} Sc^{-2/3} \quad \text{régime turbulent (vérifie les résultats de [T1,T2,W1])}$$

Ces correlations ont la particularité d'introduire comme vitesse et dimensions caractéristiques

$$u_e = \sqrt{2} u_i \quad \text{et} \quad d_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon}{1-\epsilon} dp$$

GEANKOPLIS [G2] présente deux correlations

$$\epsilon j_o = 0.250 Re_o^{-0.31} \quad 55 < Re_o < 1500 \\ \epsilon j_o = 1.09 Re_o^{-2/3} \quad 0.0016 < Re_o < 55$$

ou

$$j_o = \frac{K}{u_o} Sc^{2/3}$$

CHU et col. [S1] présentent les correlations

$$j_o = 5.7 Re_o^{-0.78} \quad 1 < Re_o < 30 \\ j_o = 1.77 Re_o^{-0.44} \quad 30 < Re_o < 5000$$

THOENES et KRAMERS [L1] proposent

$$Sh = 1.25 Re_o^{0.5} Sc^{1/3} + 0.054 Re_o^{0.8} Sc^{0.4} + 0.8 Re_o^{0.2}$$

PETROVIC et THODOS [P2] rassemblent les données correspondantes au transfert de matière en lit fixe et en lit fluidisé dans la correlation

$$j = \frac{2.27}{(Re_o/1-\epsilon)^{0.489}}$$

THOENES [S2] présente ses résultats sous les formes

$$\text{et} \quad St Sc^{2/3} = 0.81 (Re_o)^{-0.5} \quad 5 < Re_o < 50 \\ St Sc^{2/3} = 0.6 (Re_o)^{-0.43} \quad 20 < Re_o < 50 \quad \text{avec } St = \frac{ke}{u_o}$$

ou d'une façon plus générale

$$K = (1 \pm 0.2) u_i \frac{Re_o^{-0.5}}{1-\epsilon} Sc^{-2/3}$$

Enfin, HANRATTY [H1] présente un tableau qui groupe pratiquement toutes les corrélations présentées par les différents auteurs.

C - Corrélations théoriques - Relation entre les différents régimes d'écoulement et le transfert de matière

C.1 - Corrélations théoriques

CARBERRY [C1] considère que le processus de transfert de matière a lieu, en régime de diffusion transitoire, dans une couche limite qui se forme et se détruit au fur et à mesure que le fluide traverse le lit (par analogie avec la théorie de la pénétration de HIGHBIE-DANCKWERTS). Il aboutit à la relation théorique suivante, valable pour $0.1 < Re < 1000$

$$K = 1,15 U_i Re^{-1/2} Sc^{-2/3} \quad (2)$$

avec $Re = \frac{U_i d_p}{\nu}$ $Sc = \frac{\nu}{D}$ ou en termes du facteur j

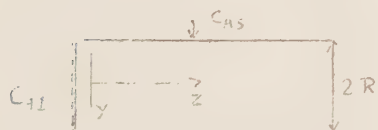
$$j = \frac{K Sc^{2/3}}{U_i} = 1,15 Re^{-1/2}$$

ou encore

$$Sh = \frac{1,15}{\epsilon} Re_o^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{avec } Re_o = \frac{U_o d_p}{\nu}$$

KATAOKA et col. [K1] considère les espaces interparticulaires d'un lit fixe comme une série de tubes et que le transfert de matière entre les particules et le fluide est analogue au transfert entre la surface d'un tube et un fluide en écoulement laminaire. Si on considère le schéma ci-dessous, la solution de l'équation

$$\nu_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} - \frac{1}{R-y} \frac{\partial C_A}{\partial y} \right)$$



avec les conditions aux limites

$$C_A = C_{AS} \quad y = 0$$

$$C_A = C_{A1} \quad z = 0$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial y} = 0 \quad y = R$$

permet d'arriver à

$$j' = \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)^{1/3} \frac{K Sc^{2/3}}{U_i} = 1,85 Re'^{-2/3} \quad (3)$$

compte tenu de l'équation de KOZENY-CARMAN (relation entre la chute de pression et le nombre de Reynolds), avec

$$Re' = \frac{d_p U_o}{\nu(1-\epsilon)} \quad \text{et} \quad R = 2R_h = \frac{\epsilon d_p}{3(1-\epsilon)}$$

où R_h est le rayon hydraulique.

PFEFFER [P1] considère chaque particule entourée d'une couche de fluide. Il suppose qu'il n'y a pas de frottement sur la couche externe ("free surface model" de HAPPEL) et la combinaison de ce modèle avec la solution de

LEVICH pour une "couche limite mince" conduit à



$$Sh = 1.26 \left[\frac{1-\gamma}{W} \right]^{5/3} Pe^{1/3}$$

avec $Pe = \frac{u_0 d_p}{D} \quad \gamma = \frac{a}{b} \quad W = 2-3\gamma+3\gamma^5-2\gamma^6$

Pour une sphère dans un milieu infini ($\gamma=0, \epsilon=1$) on trouve la solution de l'équation de LEVICH-LIGHTILL [L1]

$$Sh = 0.997 Pe^{1/3}$$

Si on pose $Pe = Sc Re_0, \epsilon=1-\gamma^3 \quad j = \frac{Sh}{Re_0 Sc^{1/3}} \quad \text{et}$

$$Re^* = \left[\frac{1-(1-\epsilon)^{5/3}}{W} \right]^{-1/2} Re_0$$

il en résulte

$$j = 1.26 \left\{ \left[\frac{1-(1-\epsilon)^{5/3}}{W} \right]^{-1/2} Re_0 \right\}^{-2/3} \quad (4)$$

soit

$$j = 1.26 Re^{*-2/3} \quad \text{qui ne dépend pas de } \epsilon.$$

Cette corrélation vérifie bien les résultats expérimentaux des divers auteurs dans la région $0.1 < Re_0 < 50$.

On peut résumer le domaine de validité de chaque corrélation dans le tableau suivant :

CORRELATION	Valeurs de $Re' = \frac{u_0 d_p}{v(1-\epsilon)}$		
	10		100
	PFEFFER	PFEFFER	
	KATAOKA	KATAOKA	
		CARBERRY	CARBERRY

Sur la figure 3.2 on présente ces trois corrélations théoriques calculées pour $\epsilon = 0.4$.

On peut en plus déduire la relation entre les coefficients de transfert dans le film calculés d'après KATAOKA et CARBERRY. Tous calculs faits on a

$$\frac{K(KATAOKA)}{K(CARBERRY)} = 1.58 Re_0^{-1/6} = 1.72 Re'^{-1/6} \quad (5)$$

On a reporté les résultats concernant le coefficient de transfert dans le film sur deux graphiques en papier log-log directement utilisables pour

nos calculs. Ainsi sur la figure 3.3 on présente le nombre de Reynolds $Re_0 = u_0 d_p / \nu$ en fonction du débit en ml/mn et sur la figure 3.4 on a porté le coefficient de transfert dans le film en fonction du débit, pour différents diamètres de particules, calculé par les correlations de CARBERRY et KATAOKA.

C.2 - Relations entre les régimes d'écoulement et le transfert de matière

HANRATTY et col. [H1] considèrent que le transfert de matière entre un fluide et un lit fixe de particules est contrôlé par quatre groupes sans dimensions : Sh (ou Nu), Re, Sc, Gr. Le rôle de chaque terme n'est pas bien défini malgré des nombreuses études expérimentales. D'après lui il est plus intéressant de dégager des expressions asymptotiques que de développer des correlations empiriques. Ainsi à partir de l'équation

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

où u, v, w, sont les composantes du vecteur vitesse suivant les axes x, y, z ; il analyse les cas suivants

1 - Convection forcée pure

Si la convection naturelle est négligeable, le nombre de Sh est indépendant du nombre de GRASHOF, c'est à dire que pour les Re faibles les effets d'inertie sont négligeables. Le nombre Sh est simplement fonction du nombre de Peclet et il donne les expressions asymptotiques suivantes :

$$\begin{aligned} Sh &= \text{constante} \\ Pe &\rightarrow 0 \\ Re &\text{ faible} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} Sh &= b Pe^{1/3} \\ Pe &\rightarrow \infty \\ Re &\text{ faible} \end{aligned} \quad (7)$$

Pour des nombres de Reynolds élevés les composantes de la vitesse deviennent fonctions de Re et Sh et si on appelle Re_c le nombre de Reynolds auquel correspond la transition du régime stationnaire au régime non-stationnaire la théorie de la couche limite laminaire permet d'écrire

$$\begin{aligned} Sh &= c Re^n Sc^{1/3} & \frac{1}{2} < n < \frac{2}{3} & \quad Sc \text{ élevés } (Sc > 10) \\ Re &\rightarrow Re_c \end{aligned} \quad (8)$$

2 - Convection naturelle

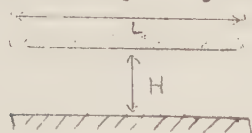
Finalement, si le transfert est contrôlé par la convection naturelle, il trouve pour des Sc élevés

$$\begin{aligned} Sh &= e (Gr Sc)^{1/4} & \text{convection laminaire} \\ Sh &= f (Gr Sc)^{1/3} & \text{convection turbulente} \end{aligned}$$

avec

$$Gr = \frac{d^3 \rho \Delta p g}{\mu^2}$$

MIYAUCHI [M2] étudie le transfert de matière dans le film en lit fixe par analogie avec l'écoulement entre deux plaques parallèles. Ainsi il définit un diamètre hydrodynamique $d_h = 2H$ et pour le lit fixe



$$d_h = \frac{2}{3} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} d_p$$

et il aboutit aux conclusions suivantes :

1 - En l'absence de convection naturelle, le seul groupe qui contrôle le transfert est

$$Pe_h = \frac{u_i d_h}{D}$$

a) Ainsi si $Pe_h \rightarrow 0$ le Sh ne dépend que de la géométrie du lit
 $Sh = \text{constante}$ (régime de diffusion moléculaire D.M.) (6')

b) Pour $Re_h \leq 2$ et $Pe_h = Re_h Sc \geq 20$ ** les résultats de MIYAUCHI vérifient la corrélation

$$Sh_h = 1.0 Pe_h^{1/3} \quad (7')$$

alors que l'équation de GRAETZ-NUSSELT est

$$Sh_h = 1.65 \frac{d_h}{L} Pe_h^{1/3} \quad [K2]$$

Ce régime est désigné par G.N. (GRAETZ-NUSSELT).

L'ensemble de ces deux régimes constituent le REGIME DE STOKES et on doit remarquer l'analogie entre les équations (6') et (7') de MIYAUCHI avec celles de HANRATTY (6) et (7).

2 - Pour des Re plus élevés, les résultats de MIYAUCHI peuvent se mettre sous la forme

$$Sh_h = 0.75 Re_h^{1/2} Sc^{1/3} \quad (8')$$

alors que l'équation de POHLHAUSEN est de la forme $k_f L/D = 0.664 (u_i L/\nu)^{1/2} Sc^{1/3}$ [K2]. On appelle ce régime le régime de POHLHAUSEN (P.). Remarquons encore l'analogie entre l'équation (8') et l'équation (8) de HANRATTY déduite de la théorie de la couche limite laminaire.

Sur la figure 3.5 on groupe les analogies entre les résultats de MIYAUCHI et les expressions asymptotiques de HANRATTY, tout en séparant les domaines classiques de STOKES, COUCHE LIMITE LAMINAIRE et TURBULENT.

D - Conclusions

On dispose dans la littérature de nombreuses corrélations des résultats expérimentaux des différents auteurs. Cependant on peut ramener tous les

* L'indice h des groupes sans dimensions signifie que la dimension caractéristique est d_h .

** Signalons que ce régime n'existe pas pour le transfert gaz-solide puisque les relations $Pe_h = Re_h Sc \geq 20$ et $Re_h \leq 20$ obligent à $Sc > 10$.

résultats expérimentaux aux expressions théoriques de CARBERRY et KATAOKA (ou PFEFFER). Il suffit donc d'appliquer une de ces expressions dans le domaine convenable à chaque problème.

Cependant dans toutes les études présentées, l'effet du potentiel électrique n'a pas été considéré. A notre connaissance seul Van BROCKLIN [V1] l'a étudié. Ceci a été fait sur trois modèles de transfert dans le film (Nernst, Pénétration, couche limite) par définition d'un facteur R (rapport des flux en présence et en absence de champ électrique) ; il montre que R change au cours d'une opération d'échange d'ions (puisque la concentration à l'interface change) ce qui entraîne un coefficient de transfert dans le film variable au cours de l'échange.

3.3 - VERIFICATION DU MODELE D'ACRIVOS GENERALISE

Sur la figure 3.6 on présente les résultats de deux expériences effectuées sur une colonne ROH⁻ avec un saturant HCl à la concentration de 0.28N. La colonne a les caractéristiques suivantes :

$$L = 15.5 \text{ cm} \quad A = 5.3 \text{ cm}^2 \quad d_p = 0.06 \text{ cm}$$

Le tableau ci-dessous résume les conditions de travail et les paramètres calculés qui vérifient le modèle

	Débit (ml/mn)	u_o (cm.s ⁻¹)	Pe	u_o/D_o (cm ⁻¹)	$cm^2 D_p^{-1}$	Q/C _o
Courbe 1	5	0.0516	58.5	3.77	5.10^{-6}	7.81
Courbe 2	19.12	0.062	58.5	3.77	5.10^{-6}	7.81

	$K_{p,p}$ (s ⁻¹)	β	δ	λ	F_i	θ_i^*
Courbe 1	8.33×10^{-2}	0.3978	11.06	0.30	0.734	1.037
Courbe 2	8.33×10^{-2}	0.200	2.78	0.17	0.80	1.077

L'accord entre les résultats expérimentaux et calculés est raisonnable. Les valeurs des paramètres utilisés dans le modèle méritent quelques commentaires :

- 1 - le nombre de Peclet a été déterminé expérimentalement (voir chapitre 6)
- 2 - le coefficient de diffusion interne a été pris dans la littérature (obtenu par DRANOFF - voir chapitre 3)
- 3 - le coefficient de transfert dans le film a été optimisé de façon à vérifier les résultats expérimentaux

On signale toutefois que les coefficients de transfert dans le film sont bien inférieurs à ceux de la littérature présentée. Mais ceci ne fait que confirmer les constatations de plusieurs auteurs qui ont obtenu en échange d'ions des coefficients de transfert de matière différents de ceux obtenus en absence de champ électrique. Ajoutons enfin que les corrections préconisées par Van BROCKLIN [V1] sont applicables dans ce cas et cela nous conduit à un coefficient de transfert corrigé en accord avec les résultats bibliographiques.

4 - CONCLUSION

On a utilisé deux approches de simulation du front de perçage dans une colonne. Le modèle des mélangeurs en cascade nous a permis de visualiser les concepts de front stable et front dispersif. On justifie par ce modèle un procédé de détermination d'isothermes d'équilibre d'échange fréquemment utilisé au laboratoire. On a montré, en outre, comment utiliser les résultats obtenus sur ordinateur, pour le calcul d'une colonne (détermination de F_S , F_R , capacité utile).

Pour le cas d'une isotherme linéaire on donne une solution analytique originale, qui permet la détermination de la concentration de l'effluent en régime cyclique.

D'autre part, le modèle différentiel développé pour le cas d'une isotherme irréversible utilise les bases des travaux de ACRIVOS et permet de considérer trois mécanismes qui peuvent, comme on l'a montré, contrôler le processus d'échange. Le modèle considère que dans la partie initiale du front les mécanismes qui contrôlent le processus sont la diffusion externe et la dispersion axiale et dans la partie finale la diffusion interne et la dispersion axiale. Ceci est raisonnable si on se rappelle que la résistance globale au transfert de matière est la somme des résistances dues au transfert dans le film et au transfert dans la particule ; l'importance de l'une par rapport à l'autre nous permet de séparer les contributions dues aux deux phénomènes dans le modèle.

Les solutions analytiques se présentent sous la forme

$$F(\theta^*) = A \exp \lambda Pe (\theta^* - \theta_1^*)$$

diffusion externe + diffusion axiale

$$F(\theta^*) = 1 + B \exp \{-Pe (\theta^* - \theta_1^*)\} + C \exp \{-\delta Pe (\theta^* - \theta_1^*)\}$$

diffusion interne + dispersion axiale

où A, B, C sont des coefficients définis dans le texte.

Ce modèle permet, en outre, l'étude de l'influence des divers paramètres sur les fronts de perçage ce qui est très utile dans l'extrapolation des résultats du laboratoire à l'échelle industrielle (prévision de la capacité utile en particulier).

ANNEXE 1

PREVISION DES MECANISMES QUI CONTROLONT UNE OPERATION D'ECHANGE D'IONS EN LIT FIXE

HIESTER [H3] et VERMEULEN [V3] présentent un graphique qui permet de prévoir les mécanismes qui contrôlent un processus d'échange d'ions en lit fixe. La figure A1 reproduite d'après les références citées ci-dessus montre que pour un $Pe' = u_0 d_p / D_f$ compris entre 1 et 100, il est possible que la dispersion axiale soit importante. Dans nos conditions expérimentales le débit prend des valeurs comprises entre 2 et 50 ml/mn ; les vitesses superficielles correspondantes sont respectivement 6.2×10^{-3} cm/s et 157.2×10^{-3} cm/s. Etant donné que

$$D_f (\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) \approx 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (23^\circ\text{C})$$

$$d_p = 0.06 \text{ cm}$$

le nombre de Peclet Pe' varie en conséquence entre 12 et 315.

D'autre part le groupe $\Psi_p \Lambda \frac{D_p}{D_f}$ est calculable à partir de

$$D_p = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\Psi_p = 0.894 \text{ (si } r = 0)$$

$$\Lambda = \frac{Q}{C_0} = \frac{2.2}{C_0}$$

et on a

$$A = \Psi_p \Lambda \frac{D_p}{D_f} = \frac{0.328}{C_0}$$

Pour les expériences à $C_0 \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ N}$ on a $A \approx 22$ et les mécanismes qui contrôlent seront à faible débit la dispersion axiale et le transfert dans le film et à fort débit seulement le transfert dans le film.

Si $C_0 = 1 \text{ N}$ alors le point représentatif des conditions sera en-dessous de l'enveloppe supérieure et la diffusion interne intervient.

ANNEXE 2

SOLUTION ANALYTIQUE DU PROBLEME D'ECHANGE D'IONS DANS UN REACTEUR AGITE OUVERT

L'équation (2.3) devient

$$\frac{dx_1}{d\theta^*} = \frac{1-x_1}{f(x_1)} \quad (A.1)$$

avec

$$f(x_1) = a \left[1 + \frac{b}{[1+x_1(K-1)]^2} \right]$$

où

$$a \equiv \frac{\epsilon C_0}{\epsilon C_0 + (1-\epsilon)Q}$$

$$b \equiv \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{Q}{C_0} K$$

On peut écrire l'équation (A.1) sous la forme, moyennant l'introduction de

$$t = K-1$$

$$c = 1+b$$

$$a = \frac{K}{b+K}$$

$$\frac{t^2 x_1^2 + 2t x_1 + c}{t^2 x_1^2 + 2t x_1 + 1} \frac{dx_1}{(1-x_1)} = \frac{1}{a} d\theta^* \quad (A.2)$$

Si on intègre cette équation entre 0 et x_1 et 0 et θ^* on a, compte tenu de la décomposition en fractions simples du 1er membre de (A.2)

$$\frac{t^2 x_1^2 + 2t x_1 + c}{(1-x_1)(t^2 x_1^2 + 2t x_1 + 1)} = \frac{t^2 + 2t + c}{(1+t)^2} \frac{1}{1-x} + \frac{c-1}{(1+t)^2} \frac{1}{x+1/t} + \frac{c-1}{t(1+t)} \frac{1}{(x+1/t)^2}$$

$$\underbrace{-\ln(1-x_1)}_A - \underbrace{\frac{b}{K^2} \ln \frac{1-x_1}{1+x_1(K-1)} + \frac{b(K-1)x_1}{1+x_1(K-1)}}_B = \frac{b+K}{K} \theta^* = \theta \quad (A.3)$$

On a ainsi une relation analytique entre x_1 et θ^* (ou θ) ; le terme (A) représente le réacteur parfaitement agité (sans résine). En effet dans ce cas $b=0$ et on retrouve la solution classique

$$x_1 = 1 - \exp - \theta$$

Dans le cas d'une isotherme linéaire $K=1$

$$-\ln(1-x_1) - b \ln(1-x_1) = (b+1)\theta^*$$

et on a

$$x_1 = 1 - \exp - \theta^*$$

Dans la relation (A.3) les termes (B) représentent la contribution de la présence de la résine à la réponse du réacteur. Cette relation peut se mettre sous la forme :

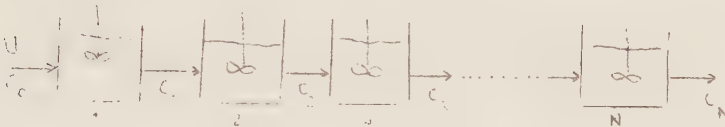
$$\frac{(1-x_1) \times \left(\frac{1-x_1}{1+x_1(K-1)} \right)^{b/K^2}}{\exp \frac{b(K-1)x_1}{1+x_1(K-1)}} = \exp - \theta = \exp - \frac{b+K}{K} \theta^*$$

ANNEXE 3

LE REGIME CYCLIQUE DANS UNE CASCADE DE REACTEURS AGITES OUVERTS

On développera ci-dessous les calculs qui conduisent à une expression générale de la concentration dans l'effluent d'une cascade de mélangeurs, par la suite d'une série d'échelons et purges successives (les résultats sont les mêmes si on considère l'équilibre linéaire entre le solide et la solution à condition de réduire le temps non pas par le temps de passage mais par le temps stoechiométrique).

Considérons une cascade de mélangeurs, chacun de volume V



On considère à $t=0$ les concentrations dans chaque mélangeur nulles et on fait un échelon de concentration C_0 d'une substance S (saturant).

La réponse de la cascade est bien connue

$$C_{N1}^S = C_0 \left[1 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{(N-i)!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{N-i} e^{-t/\tau} \right] \quad \text{avec } \tau = \frac{V}{U} \quad (1)^*$$

On arrête la saturation au temps t_{1s} et on fait une purge échelon de R (régénérant) ; les conditions initiales dans chaque mélangeur sont alors

$$C_{N1}^{st_{1s}}$$

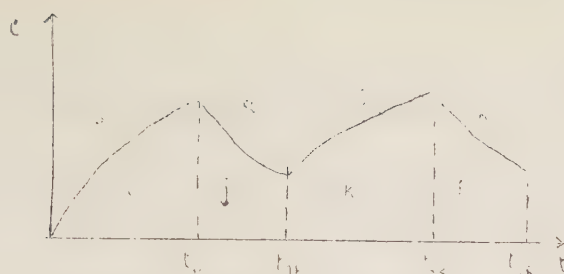
et on peut exprimer, après résolution des bilans de matière la concentration du saturant dans l'étape de régénération, par

$$C_{N1}^R = \sum_{i=1}^N C_{i1}^{st_{1s}} \frac{(t-t_{1s})^{N-i}}{(N-i)! \tau^{N-i}} \exp - \frac{t-t_{1s}}{\tau} \quad (2)$$

Si on arrête la régénération au temps t_{1R} , et poursuit les cycles de saturation et régénération avec les temps d'arrêt t_{2s} , t_{2R} , etc..., on obtient les expressions très générales suivantes :

* Précisons les notations

C_{Nn}^{kl}	N nombre du mélangeur
	n nombre du cycle
	K saturant (s) ou régénérant (R)
	l temps auquel on change l'étape (t_{nK})



1 - Concentration à la sortie du mélangeur N pendant l'étape de régénération du n^{ème} cycle

$$C_{Nn}^R = \exp - \frac{t-t_{ns}}{\tau} \sum_{i=1}^N \left(\frac{t-t_{ns}}{\tau} \right)^{N-i} \frac{1}{(N-i)!} C_{i,n}^{st_{ns}} \quad (3)$$

2 - Concentration à la sortie du N^{ème} mélangeur pendant l'étape de saturation du n^{ème} cycle

$$C_{Nn}^S = C_0 \left[1 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \right)^{N-i} \frac{1}{(N-i)!} \exp - \frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \right] + \underbrace{\exp - \frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \sum_{i=1}^N \left(\frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \right)^{N-i} \frac{1}{(N-i)!} C_{i,n-1}^{Rt_{n-1,R}}}_{A} \quad (4)$$

On peut appeler le terme A un "terme de mémoire" qui tient compte des conditions en chaque mélangeur à la fin de la régénération précédente.

Exemple de calcul

Considérons un cas simple $\tau=1$, $C_0=1$ avec les temps d'arrêts des étapes de saturation et régénération

$$t_{1s} = \tau, t_{1R} = 2\tau, t_{2s} = 3\tau, t_{2R} = 4\tau, \dots$$

soit, en général

$$t_{ns} = (2n-1)\tau$$

$$t_{nR} = 2n\tau$$

La figure A3 montre que le régime cyclique est atteint à partir du 3^{ème} cycle (les calculs sont représentés pour le cas d'un seul mélangeur).

En plus les relations pour le régime cyclique énoncées par DODDS et TONDEUR [D3] gardent sa validité. En effet, pour l'étape de saturation i

$$Y_{sj} - Y_{si} = Y_{Ri} - Y_{Rj} = F_{si} Y_{Ri} \quad (A.3.1)$$

et pour l'étape de régénération j

$$Y_{Rk} - Y_{Rj} = Y_{sj} - Y_{sk} = F_{Rj} Y_{sj} \quad (A.3.2)$$

où

$$F_{si} = \frac{\text{meq de régénérant sorti pendant la saturation } i}{\text{meq de régénérant présent dans le réacteur au début de la saturation } i}$$

$$F_{Rj} = \frac{\text{meq de saturant sorti pendant la régénération } j}{\text{meq de saturant présent au début de la régénération } j}$$

$$X = \frac{\text{meq de saturant (ou régénérant) dans l'effluent}}{\text{meq de saturant (ou régénérant) introduit pendant une étape}}$$

$$Y = \frac{\text{meq de saturant (ou régénérant) dans le réacteur au début de l'étape}}{\text{capacité totale du réacteur}}$$

L'hypothèse faite par ces auteurs est que F_R (ou F_S) est seulement une fonction de τ_R (ou τ_S).

Ainsi pour l'exemple numérique ci-dessus on a :

$$Y_{sj} - Y_{si} = 0.63 - 0.0$$

$$Y_{Ri} - Y_{Rj} = 1.0 - 0.37$$

$$F_{si} = \frac{\int_0^{\tau} e^{-t/\tau} dt}{1.0} = 0.63$$

et la relation A.3.1 est vérifiée. De même pour :

$$Y_{Rk} - Y_{Rj} = 0.77 - 0.37$$

$$Y_{sk} - Y_{sk} = 0.72 - 0.23$$

$$Y_{sj} - Y_{sk} = 0.63 - 0.23$$

$$Y_{Rk} - Y_{Rl} = 0.77 - 0.28$$

$$F_{Rj} = \frac{0.63 \int_0^{\tau} e^{-t/\tau} dt}{0.63} = 0.63$$

$$F_{sk} = \frac{\int_0^{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt - 0.23 \int_0^{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt}{0.77} = 0.63$$

et on vérifie que $F_{si} = F_{sk}$, c'est à dire que F_S ne dépend que de τ_R [D3].

Les définitions de F_S et F_R données ci-dessus conduisent à des relations très générales par application des équations (4) et (3)

$$F_S = \frac{U \int_{t_{n-1,R}}^{t_{n,S}} (C_0 - C_{1n}^S) dt}{V [C_0 - C_{1,n-1}^R]} = \frac{U [C_0 - C_{1,n-1}^R] \int_{t_{n-1,R}}^{t_{n,S}} \exp\left(-\frac{t - t_{n-1,R}}{\tau}\right) dt}{V [C_0 - C_{1,n-1}^R]} \quad \text{et}$$

compte tenu de la relation $\tau = \frac{V}{U}$ on a

$$F_S = 1 - \exp\left(-\frac{t_{n,S} - t_{n-1,R}}{\tau}\right)$$

et finalement

$$F_S = 1 - \exp\left(-\tau_S\right)$$

dans la notation de DODDS et TONDEUR [D3] ; c'est à dire F_S ne dépend que du taux de saturation τ_S^* .

* La définition de τ_S dans une opération en lit fixe est d'après ces auteurs $\tau_S = C_S V_S / Q$; dans le cas présent du réacteur agité ouvert on a

$$\tau_S = \frac{C_0 U (t_{ns} - t_{n-1,R})}{V C_0} = \frac{t_{n,S} - t_{n-1,R}}{\tau}$$

D'une façon analogue

$$F_R = \frac{U \int_{t_{n,s}}^{t_{n,R}} C_{1n}^R dt}{V C_{1,n}^{st_{n,s}}} = \frac{U C_{1n}^{st_{n,s}} \int_{t_{n,s}}^{t_{n,R}} \exp - \frac{t, t_{n,s}}{\tau} dt}{V C_{1,n}^{st_{n,s}}} = 1 - \exp - \frac{t_{nR} - t_{ns}}{\tau}$$

et finalement

$$F_R = 1 - \exp - \tau_R$$

L'analogie électrique de ce problème (régime cyclique dans un réacteur agité ouvert) est donné par un circuit RC ($\tau=RC$) par simulation de charges et décharges successives du condensateur C.

NOMENCLATURE

- a_p surface spécifique de la particule (cm^{-1})
 C concentration dans la solution (meq/ml)
 C_0 concentration à l'entrée de la colonne (meq/ml)
 D_0 coefficient de dispersion axiale basé sur la section vide (cm^2/s)
 D_i coefficient de dispersion axiale basé sur la section remplie (cm^2/s)
 F_R, F_S facteur de régénération et de saturation
 $F = \frac{C}{C_0}$ sans dimensions
 K_f, K_p coefficients de transfert de matière dans le film et dans la particule (s^{-1})
 N_D, N_F, N_P nombre d'unités de transfert par dispersion axiale, transfert dans le film et dans la particule respectivement
 q concentration dans la phase solide (meq/ml de lit)
 Q capacité de la résine (meq/ml de lit)
 r paramètre d'équilibre
 t temps (s)
 U débit (ml/s^{-1})
 $y = q/Q$ sans dimensions
 z variable de distance (cm)
 $\bar{z} = (z - Wt) \frac{u_i}{D_i}$ (s)
 $W = \frac{u_i \epsilon C_0}{\epsilon C_0 + Q}$ vitesse de propagation du front (cm/s)

Lettres grecques

- $\alpha = \frac{u_o^2}{D_0 k_f}$ sans dimensions
 $\beta = \frac{D_0 k_f}{u_o^2} = \frac{N_F}{N_D}$ sans dimensions
 $\delta = \frac{K_p D_0}{u_o^2} \frac{Q}{C_0} = \frac{N_P}{N_D}$ sans dimensions
 ϵ porosité
 $\lambda = \frac{1}{2} (\sqrt{1 + 4\beta} - 1)$ sans dimensions

Groupe adimensionnels

$$Pe = \frac{u_i L}{D_i} \quad \text{ou} \quad Pe = \frac{u_o d_p}{D}$$

$$Sh = \frac{k d_e}{D}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

$$Re_o = \frac{u_o d_p}{\nu} \quad Re = \frac{u_i d_p}{\nu}$$

$$j_o = \frac{k}{u_o} Sc^{2/3}$$

$$Gr = \frac{d_p^3 \rho \Delta \rho g}{\mu^2}$$

BIBLIOGRAPHIE

- A1 ACRIVOS A.
On the combined effect of longitudinal diffusion and external mass transfert resistance in fixed bed operations
Chem. Eng. Sci. 13 (1), 1, (1960)
- B1 BRADSHAW R. et MYERS J.
Heat and mass transfer in fixed beds of large particles
A.I.Ch.E. Journal 9 (5), 590 (1963)
- C1 CARBERRY J.
A boundary-layer model of fluid particle mass transfer in fixed beds - A.I.Ch.E. Journal, 6 (3), 460 (1960)
- C2 CHEN J. et col.
Computer simulation of plant-scale multicolumn adsorption processes under periodic countercurrent operation
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 11, 430 (1972)
- C3 CHEN J. et col.
Scale-up of a column adsorption process by computer simulation
Conférence présentée au 150th National Meeting of American Chemical Society, New-Jersey, Septembre (1965)
- D1 DREW T. et col.
Mass transfer from packing to organic solvents in single phase flow through a column
Ind. Eng. Chem. 42 (6), 1120 (1950)
- D2 Documentation DIAPROSIM (1971)
- D3 DODDS J. et TONDEUR D.
The design of cyclic fixed bed ion exchange operations
Chem. Eng. Sci. 27, 1267 (1972)
- G1 GEANKOPLIS C. et col.
Liquid-phase mass transfer at low Reynolds numbers
Ind. Eng. Chem. Fund. 2 (2), 126 (1963)
- G2 GEANKOPLIS C. et WILSON E.
Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds
Ind. Eng. Chem. Fund. 5 (1), 9 (1966)
- H1 HANRATTY J. et col.
Use of asymptotic relations to correlate mass transfer data in packed beds - Chem. Eng. Sci. 26, 1581 (1971)
- H2 HUGHMARK G.
Momentum, heat, and mass transfer for fixed and homogeneous fluidized beds - A.I.Ch.E. Journal 18 (5), 1020 (1972)
- H3 HIESTER K. et col.
Interpretation and correlation of ion exchange column performance under non linear equilibria
A.I.Ch.E. Journal 2 (3), 404 (1956)

- K1 KATAOKA T. et col.
Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed
Journal of the Chem. Eng. of Japan 5 (2), 132 (1972)
- K2 KNUDSEN J. et KATZ D.
Fluid dynamics and heat transfer
Mc Graw Hill (1958)
- L1 LEVICH G.
Physicochemical hydrodynamics
Ed. Prentice Hall, (1962)
- L2 LAURENT A.
Etude de l'adsorption sur les tamis moléculaires
Thèse Docteur-Ingénieur, Lyon (1966)
- L3 LIGHFOOT E.
Equilibrium operation of chromatographic columns with longitudinal dispersion
J. Phys. Chem. 61, 1686 (1957)
- M1 MIYAUCHI T. et col.
Gas-film mass transfer coefficient in packed beds at low Reynolds numbers
International Chem. Eng. 12 (2), 373 (1972)
- M2 MIYAUCHI T.
Film coefficient of mass transfer between particles and fluid in sphere packed beds - CHISA 1972
- M3 MIYAUCHI T. et NOMURA T.
Liquid film mass transfer coefficient for packed beds in the low Reynolds number region
International Chem. Eng. 12 (2), 360 (1972)
- M4 MARCHELLO J. et DAVIS M.
Theoretical investigation of agitated ion exchange beds
Ind. Eng. Chem. Fund. 2 (1), 27 (1963)
- P1 PFEFFER R.
Heat and mass transport in multiparticle systems
Ind. Eng. Chem. Fund. 3 (4), 380 (1964)
- P2 PETROVIC L. et THODOS G.
Effectiveness factors for mass transfer in fluidized systems
Proceedings of the International Symposium on Fluidisation, p. 586, Eindhoven (1967) Netherlands University Press
- P3 PROUT W. et FERNANDEZ L.
Performance of anion resins in agitated beds
Ind. Eng. Chem. 53 (6), 449 (1961)
- Q1 QUILICI R. et VERMEULEN T.
Axial-dispersion constant-pattern Kinetics of ion exchange and adsorption columns
Research and Development Progress Report n° 476 (Sept. 1969)
United States Department of the Interior

- S1 SATTERFIELD C.
Mass transfer in heterogeneous catalysis
M.I.T. Press (1970)
- S2 SNOWDON C. et TURNER J.
"Mass transfer in liquid fluidized beds of ion exchange resin beads" in Fluidization - Eindhoven (1967) p. 599 - Netherlands University Press
- S3 STAMBERG K. et col.
Procesy wymeny iontu v mechanych reaktorech
Chem. listy. svazek 59, 1295 (1965)
- T1 THODOS G. et GUPTA A.
Direct analogy between mass and heat transfer to bed of spheres
A.I.Ch.E. Journal, 9 (6), 751 (1963)
- T2 THODOS G. et GUPTA A.
Mass and heat transfer through fixed and fluidized beds
Chem. Eng. Prog. 58 (7), 58 (1962)
- V1 Van BROCKLIN L. et DAVID M.
Coupled ionic migration and diffusion during liquid-phase controlled ion exchange
Ind. Eng. Chem. Fund. 11 (1), 91 (1972)
- V2 VERMEULEN T. et col.
"Adsorption and ion exchange" in Chemical Engineer's Handbook
Edited by J. Perry - Mc Graw Hill
- V3 VERMEULEN T. et HIESTER K.
Kinetics relation ships for ion exchange processes
Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 55 (24), 61 (1959)
- W1 WILHELM R. et Mc CUNE L.
Mass and momentum transfer in solid-liquid system
Ind. Eng. Chem. 41 (6), 1124 (1949)

CHAPITRE 8

MODELE MATHEMATIQUE D'UN REACTEUR EN LIT FIXE AVEC DISPERSION AXIALE
ET REACTION IRREVERSIBLE DU 1^{er} ORDRE, SOLUTION DU REGIME TRANSITOIRE

MODELE MATHEMATIQUE D'UN REACTEUR EN LIT FIXE AVEC DISPERSION AXIALE
ET REACTION IRREVERSIBLE DU 1^{er} ORDRE, SOLUTION DU REGIME TRANSITOIRE

1 - INTRODUCTION ET JUSTIFICATION DE CETTE ETUDE

2 - MISE EN EQUATION

Introduction des variables adimensionnelles

Résolution de l'équation - Réponse à un échelon de concentration

3 - REPONSE IMPULSIONNELLE

4 - OBTENTION DES PARAMETRES DU MODELE

Simplifications

5 - CALCUL DE LA CONCENTRATION D'ETAT STATIONNAIRE A LA SORTIE DU REACTEUR

Influence de la dispersion axiale sur la conversion

Influence des différentes conditions aux limites sur la concentration d'état stationnaire

6 - APPLICATION AU CALCUL DES REACTEURS

7 - CONCLUSIONS

ANNEXE 1

ANNEXE 2

ANNEXE 3

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

FIGURES

1 - INTRODUCTION ET JUSTIFICATION DE CETTE ETUDE

Ce problème nous est apparu au cours de la modélisation d'une colonne échangeuse d'ions où les mécanismes qui contrôlent le processus sont la dispersion axiale et une cinétique de transfert de matière dans le film. On écrira une loi cinétique de transfert dans le film de la forme :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f (C - C^*)$$

Si en outre, on considère un équilibre irréversible (ce qui est le cas pour l'échange accompagné de neutralisation) on aura, $C^* = 0$, tout au moins pendant une certaine fraction du phénomène d'échange. On retrouve ainsi une loi de disparition d'un composant suivant une réaction irréversible du 1er ordre :



de constante cinétique k et le problème devient analogue au problème d'un lit fixe à garnissage avec dispersion axiale.

Les solutions de l'état stationnaire sont bien connues [F2,H1,L1,P1] et l'influence des conditions aux limites sur cet état stationnaire a été largement discutée [A1,F1,W1]. On s'intéressera par contre ici à la solution en régime transitoire que l'on développera ci-dessous.

2 - MISE EN EQUATION

Considérons une tranche de lit et écrivons le bilan de matière dans cette tranche. La conservation de la matière exige que

$$\text{flux entrant} - \text{flux sortant} = \text{flux disparu par réaction chimique} + \text{accumulation} \quad (1)$$

Explicitons chaque terme de l'expression (1)

$$\text{flux entrant } \phi|_z = u_1 C - D_1 \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{gr cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$$

$$\text{flux sortant } \phi|_{z+dz} = \phi|_z + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_t dz$$

$$\text{flux "net"} = \text{flux entrant} - \text{flux sortant} = \left[D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_1 \frac{\partial C}{\partial z} \right] dz$$

$$\text{flux "total" net} = \left[D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_1 \frac{\partial C}{\partial z} \right] \epsilon \Omega dz \quad (\text{gr/sec})$$

$$\text{accumulation du fluide dans la tranche de lit} \quad \epsilon \Omega \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_z dz \quad (\text{gr/sec})$$

$$\text{vitesse de disparition par réaction chimique du composant A} \quad kC \epsilon \Omega dz \quad (\text{gr/sec})$$

Toutes les concentrations sont référées au composant A et la constante cinétique k a les dimensions sec^{-1} .

L'équation de bilan de matière (1) devient :

$$D_i \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = u_i \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + kC \quad (2)$$

où u_i est la vitesse interstitielle du fluide $u_i = \frac{u_0}{\epsilon}$ (cm sec⁻¹)

D_i coefficient de dispersion axiale basée sur la section remplie (cm sec⁻¹)

On résoudra l'équation (2) avec les conditions aux limites d'un réacteur semi-infini, pour la réponse à un échelon de concentration :

$$\begin{aligned} z = 0 \quad C = C^0 \quad t \geq 0^+ \\ z \rightarrow \infty \quad C \rightarrow 0 \quad (\text{la concentration doit rester bornée}) \\ t = 0^- \quad C = 0 \quad \forall z \end{aligned}$$

Moyennant l'introduction des variables adimensionnelles

$$x = \frac{z}{L} \quad F = \frac{C}{C^0} \quad \theta = \frac{t}{\tau} = \frac{tu_i}{L}$$

et des paramètres du modèle

$$Pe = \frac{u_i L}{D_i} \quad \text{nombre de Peclet}$$

$$N_R = \frac{kL}{u_i} \quad \text{nombre d'unités de transfert par réaction chimique}$$

il en résulte :

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial \theta} + N_R F \quad (3)$$

et les conditions aux limites

$$x = 0 \quad F = 1 \quad \theta \geq 0 \quad (3.1)$$

$$x \rightarrow \infty \quad F = 0 \quad (3.2)$$

$$\theta = 0 \quad F = 0 \quad \forall x \quad (3.3)$$

La résolution de l'équation aux dérivées partielles elliptique (3) peut se faire par utilisation de la transformée de Laplace ce qui permet d'obtenir une équation différentielle ordinaire du 2ème ordre, homogène en F, linéaire et à coefficients constants.

Si on transforme par rapport à θ , on a, compte tenu de la condition initiale (3.3) $\theta = 0$, $F = 0$

$$L\left[\frac{\partial F}{\partial \theta}\right] = s\bar{F}$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 \bar{F}(s,x)}{dx^2} - \frac{d\bar{F}(s,x)}{dx} - (s+N_R)\bar{F} = 0 \quad (4)$$

Les racines de l'équation caractéristique sont :

$$r_1, r_2 = \frac{Pe}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{4}{Pe} (s+N)} \right]$$

et la solution de (4) est de la forme

$$\bar{F}(s, x) = A \exp r_1 x + B \exp r_2 x \quad (5)$$

Compte tenu de la condition limite (3.2) et de (3.1), soit $\bar{F}(s, 0) = \frac{1}{s}$, l'équation (5) s'écrit :

$$\bar{F}(s, x) = \frac{1}{s} \exp \frac{Pe}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4}{Pe} (s + N_R)} \right] x \quad (6)$$

où

$$\bar{F}(s, x) = \frac{1}{s} \exp \frac{Pe}{2} x \exp \left[- \sqrt{Pe} \sqrt{\frac{Pe}{4} + N_R + s x} \right]$$

Si on pose

$$a = N_R + \frac{Pe}{4}$$

$$b = \frac{Pe x}{2}$$

$$d = x \sqrt{Pe}$$

on est réduit à trouver la transformée inverse de :

$$\bar{F}(s, x) = \frac{1}{s} \exp b \exp -d \sqrt{a+s} \quad (6.1)$$

L'application des propriétés suivantes de la transformée de Laplace, à savoir :

$$L\left[\int_0^\theta F(\theta) d\theta\right] = \frac{1}{s} \bar{F}(s) \quad \text{et} \quad L[e^{-a\theta} F(\theta)] = \bar{F}(s+a)$$

et du fait que

$$L^{-1} e^{-d\sqrt{s}} (d>0) = \frac{d}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp -\frac{d^2}{4\theta}$$

conduit à écrire

$$L\left[\frac{d}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp -\frac{d^2}{4\theta} \exp -a\theta\right] = \exp [-d \sqrt{a+s}]$$

et finalement

$$L^{-1} [\bar{F}(s, x)] = F(\theta, x) = \exp b L^{-1} \left[\frac{1}{s} \exp -d \sqrt{a+s} \right]$$

d'où

$$F(\theta, x) = \exp b \int_0^\theta \frac{d}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp -\frac{d^2}{4\theta} \exp -(a\theta) d\theta$$

Si on pose :

$$\alpha^2 = \frac{d^2}{4} \quad \text{et} \quad \beta^2 = a$$

on retrouve

$$F(\theta, x) = \exp b \int_0^\theta \frac{\alpha}{\sqrt{\pi\theta^3}} \exp \left(-\frac{\alpha^2}{\theta} - \beta^2 \theta \right) d\theta \quad (7)$$

Le calcul de l'intégrale peut être fait par un changement de variable [J1] (voir annexe 1)

$$r = \frac{\alpha}{\sqrt{\theta}} - \beta \sqrt{\theta}$$

et il en résulte

$$F(\theta, x) = \frac{1}{2} \exp \frac{Pe x}{2} \left[\exp(-x \sqrt{Pe} \sqrt{N_R + \frac{Pe}{4}}) \operatorname{erfc} \left(\frac{x \sqrt{Pe}}{2 \theta} - \sqrt{\frac{Pe \theta}{4} + N_R \theta} \right) + \exp(x \sqrt{Pe} \sqrt{N_R + \frac{Pe}{4}}) \operatorname{erfc} \left(\frac{x \sqrt{Pe}}{2 \theta} + \sqrt{\frac{Pe \theta}{4} + N_R \theta} \right) \right] \quad (8)$$

La réponse du réacteur à la sortie de la colonne est obtenue en faisant $x=1$ dans l'équation (8).

L'expression (8) est la réponse à un échelon de concentration de A à l'entrée du réacteur. Sur le groupe de Figures 1, on présente les solutions transitoires pour différentes combinaisons de valeurs de Pe et N_R

$$N_R = 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.$$

$$Pe = 0.1, 0.5, 1., 2., 5., 10., 20.$$

calculées sur l'ordinateur IBM 1800 de l'ENSIC.

3 - REPONSE IMPULSIONNELLE

Rappelons l'équation (6)

$$\bar{F}(x, s) = \frac{1}{s} \exp \frac{Pe}{2} x \exp \left[-\sqrt{Pe} \sqrt{\frac{Pe}{4} + N_R} + s x \right]$$

et la fonction de transfert du système définie comme le rapport des transformées de Laplace des signaux de sortie et d'entrée, s'écrira :

$$G(s) = \frac{\bar{F}(1, s)}{\bar{F}(0, s)} = \exp \frac{Pe}{2} \exp -\sqrt{Pe} \sqrt{\frac{Pe}{4} + N_R} + s \quad (9)$$

La réponse impulsionnelle s'obtient par inversion de l'expression (9) ; on tient compte de :

$$L^{-1} \exp -k \sqrt{s+a} = \frac{k}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp -\frac{k^2}{4\theta} \exp -a\theta$$

et on pose :

$$k = \sqrt{Pe} \quad \text{et} \quad a = \frac{Pe}{4} + N_R$$

il en résulte :

$$E(\theta) = \exp \frac{Pe}{2} \left[\frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp -\frac{Pe}{4\theta} \exp -\left(\frac{Pe}{4} + N_R\right)\theta \right]$$

ou

$$E(\theta) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \left[\exp -\frac{1}{4\theta} \{Pe(1-\theta)^2 + 4N_R \theta^2\} \right] \quad (10)$$

Sur le groupe de figures 2, on montre quelques courbes représentatives de l'équation 10 pour différentes combinaisons de paramètres ; ces résultats ont été obtenus sur DIEHL ALGOTRONIC.

Les ordonnées à $\theta=1$ sont données par :

$$E(\theta=1) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi}} \exp - N_R \quad (10')$$

Si on porte sur papier logarithmique linéaire $E(\theta=1)$ en fonction de N_R on obtient un réseau de droites parallèles, avec le nombre de Peclet comme paramètre (figure 3). Dans le cas où il n'y a pas de réaction chimique :

$$E(\theta=1) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi}}$$

L'enveloppe des courbes $E=\phi(Pe)$ à N_R const est :

$$E = \frac{\exp[-\frac{1}{2}N_R\theta]}{\theta(1-\theta)\sqrt{2\pi}}$$

Si $N_R=0$ on aura

$$E = \frac{0.241}{\theta(1-\theta)}$$

4 - OBTENTION DES PARAMETRES DU MODELE

A partir de la fonction de transfert du système :

$$G(s) = \exp \frac{Pe}{2} \exp - \frac{Pe}{2} \sqrt{1 + \frac{4}{Pe}} (s+N) \quad (9)$$

on calcule les moments de la courbe $E(\theta)$ par le théorème de Van der Laan [V1] :

$$\mu_n = (-1)^n \left(\frac{\partial^n G}{\partial s^n} \right)_{s=0}$$

Ainsi, si on pose

$$M = \exp \frac{Pe}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4}{Pe}} \right) \quad \text{et} \quad D = 1 + \frac{4}{Pe} N_R$$

$$\mu_1 = \frac{M}{\sqrt{D}}$$

$$\mu_2 = \frac{2+Pe}{Pe D^{3/2}} \times M \quad (11)$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{1 + \frac{2}{Pe} D^{3/2} - M}{D} M$$

$$\mu_3 = \frac{M}{Pe D^{5/2}} \{ Pe^2 D - 4Pe \sqrt{D} + 2Pe D^{3/2} + 12 \}$$

et on en déduit la valeur de N_R ayant préalablement déterminé la Pe par une injection d'un traceur non réactif.

Alternativement si on connaît N_R on peut obtenir le nombre de Peclet par optimisation dans le domaine de Laplace. Ainsi à partir de la fonction de transfert représentée par l'équation (9) si on pose :

$$X = - \ln G(s)$$

on a

$$\boxed{\frac{X-N_R}{X^2} = \frac{S}{X^2} - \frac{1}{Pe}}$$

et l'ordonnée à l'origine de la droite $X-N_R/X^2$ en fonction de s/X^2 nous donne le nombre de Peclet.

Simplifications

On retrouve dans le cas où il n'y a pas de réaction chimique ($N_R=0$) les résultats classiques du modèle piston diffusionnel.

Ainsi la réponse à un échelon devient :

$$F^*(\theta) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{Pe}{4\theta}} - \sqrt{\frac{Pe\theta}{4}} \right) + \exp Pe \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{Pe}{4\theta}} - \sqrt{\frac{Pe\theta}{4}} \right) \right]$$

et la réponse impulsionnelle

$$E^*(\theta) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi\theta^3}} \exp - \frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}$$

De même les moments de la courbe $E(\theta)$ deviennent :

$$\mu_1^* = 1$$

$$\mu_2^* = 1 + \frac{2}{Pe}$$

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe}$$

$$\mu_3 = 1 - \frac{2}{Pe} + \frac{12}{Pe^2}$$

et les moments de la réponse à un échelon sont [J2] d'une façon générale.

$$\mu_n(F) = \frac{\mu(E)_{n+1}}{n+1}$$

et pour le cas présent :

$$\mu_0^*(F) = 1 \quad \mu_1^*(F) = \frac{1}{2} + \frac{1}{Pe} \quad \mu_2^* = \frac{1}{2} - \frac{1}{Pe} + \frac{6}{Pe^2}$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{1}{4} - \frac{2}{Pe} + \frac{5}{Pe^2}$$

5 - CALCUL DE LA CONCENTRATION D'ETAT STATIONNAIRE A LA SORTIE DU REACTEUR

Influence de la dispersion axiale sur la conversion

La réponse à un échelon du système est décrite, dans le domaine de Laplace, à la sortie du réacteur par l'équation (6)

$$\bar{F}(s,1) = \frac{1}{s} \exp \frac{Pe}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4}{Pe} (s+N_R)} \right]$$

Le "théorème de la valeur finale" nous permet de calculer la concentration de l'état stationnaire ; en effet :

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} F(\theta) = \lim_{s \rightarrow 0} sF(s) = \exp \frac{Pe}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4 N_R}{Pe}} \right] \quad (12)$$

Il est évident que dans le cas où n'il y pas de réaction chimique $N_R=0$ et $F(\theta)|_{\theta=\infty}=1$, (modèle piston diffusionnel).

Il est intéressant de calculer les écarts entre les conversions par les modèles avec et sans dispersion axiale. Dans ce cas le bilan de matière se réduit à :

$$u_1 \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + kc = 0$$

soit

$$\frac{\partial F'}{\partial x} + \frac{\partial F'}{\partial \theta} + N_R F' = 0 \quad \text{avec } N_R = k\tau \quad (13)$$

La solution de l'équation aux dérivées partielles avec les conditions aux limites (3.1, 3.2 et 3.3) s'obtient aisément ; en effet, la transformée de (13) s'écrit :

$$\frac{d\bar{F}'}{dx} + (s+N_R) \bar{F}' = 0$$

soit

$$\bar{F}'(s,x) = a \exp - (s+N_R)x$$

La réponse à un échelon s'écrit

$$F'(x,) = L^{-1} \frac{1}{s} \exp -(s+N_R)x = \exp -N_R x H(\theta-x)$$

A la sortie du réacteur

$$F'(\theta) = \exp -N_R H(\theta-1)$$

où H est la fonction de Heaviside, définie par

$$\begin{aligned} \theta < 1, H &= 0 \\ \theta \geq 1, H &= 1 \end{aligned}$$

La fonction de transfert est

$$G(s) = \exp -(N_R+s)$$

et la réponse impulsionnelle

$$E'(\theta) = \exp -N_R \delta (\theta-1)$$

où δ est la fonction de DIRAC

De même la concentration d'état stationnaire est

$$F'(\theta) = \exp -N_R$$

et la conversion s'exprime par $1-\exp-N_R$

Il est bien connu que la dispersion axiale fait baisser la conversion; on calculera par la suite l'écart des conversions obtenues par les deux modèles pour différentes valeurs des paramètres.

$$\Delta = [\text{CONVERSION}]_{\text{PDR}} - [\text{CONVERSION}]_{\text{PR}}$$

P.D.R. désigne le modèle avec dispersion axiale et réaction chimique
P.R. désigne le modèle sans dispersion axiale et réaction chimique

$$\Delta = \exp -N_R - \exp \frac{Pe}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4 N_R}{Pe}} \right)$$

Sur les figures 4 et 5 on montre les écarts Δ en fonction de N_R (ou de Pe) pour différents Pe (ou N_R).

On observe sur la figure 4 que pour N_R et Pe élevés l'écart des conversions est négligeable ; on note cependant l'existence d'un maximum sur les courbes. Ceci est dû aux conditions aux limites utilisées comme on peut s'en apercevoir par les réponses impulsionnelles (figure 2).

Influence des différentes conditions aux limites sur la concentration d'état stationnaire

On traitera les cas suivants, indiquant à chaque cas la concentration de l'état stationnaire (son obtention est donnée en annexe 2) à la sortie du réacteur.

1 - Réacteur parfaitement agité

$$F = \frac{1}{1+N_R} \quad (14)$$

2 - Réacteur piston

$$F = \exp - N_R \quad (15)$$

3 - Réacteur piston avec dispersion axiale (PDR)

3.1 - Conditions aux limites (réacteur semi-infini)

$$x = 0, F = 1 \quad \forall t$$

$$x \rightarrow \infty, F \rightarrow 0$$

$$F = \exp \frac{Pe}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4N_R}{Pe}} \right) \quad (16)$$

3.2 - Conditions aux limites (réacteur semi-ouvert à la diffusion vers l'amont)

$$x = 0, F = 1 \quad \forall t$$

$$x = 1, \frac{dF}{dx} = 0$$

$$F = \frac{m_2 \exp m_2 \exp m_1 - m_1 \exp m_1 \exp m_2}{m_2 \exp m_2 - m_1 \exp m_1} \quad (17)$$

avec

$$m_1 = \frac{Pe}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4N_R}{Pe}} \right)$$

$$m_2 = \frac{Pe}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4N_R}{Pe}} \right)$$

3.3 - Conditions aux limites de DANCKWERTS [D1] (réacteur clos ou "fermé" à la diffusion)

$$x = 0, F = 1 + \frac{1}{Pe} \frac{dF}{dx}$$

$$x = 1, \frac{dF}{dx} = 0$$

$$F = \frac{m_2 \exp m_2 \exp m_1 - m_1 \exp m_1 m_2}{\left(1 - \frac{m_1}{Pe} \right) m_2 \exp m_2 - \left(1 - \frac{m_2}{Pe} \right) m_1 \exp m_1} \quad (18)$$

3.4 - Conditions aux limites (réacteur semi-ouvert à la diffusion vers l'aval)

$$x = 0, F = 1 + \frac{1}{Pe} \frac{dF}{dx} \quad (19)$$

$$x \rightarrow \infty, F = 0$$

$$F = \frac{\exp \frac{m_1}{Pe}}{1 - \frac{m_1}{Pe}}$$

On a calculé les différents tableaux de valeurs des concentrations d'état stationnaire pour les 6 cas présentés ci-dessus, pour divers couples de N_R et Pe .

$N_R = 0.01$ \ Pe	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.	20.	100.
cas 1			0.990990					
2			0.990050					
3.1	0.990880	0.990240	0.990150	0.990100	0.990070	0.990060	0.990055	0.990051
3.2	0.999520	0.997870	0.996330	0.994350	0.992000	0.991000	0.990480	0.990120
3.3	0.990097	0.990092	0.990086	0.990078	0.990066	0.990058	0.989900	0.990020
3.4	0.907730	0.971190	0.980440	0.985200	0.986000	0.988000	0.989560	0.989950

$N_R = 0.1$ \ Pe	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.	20.	100.
cas 1			0.90910					
2			0.90480					
3.1	0.94010	0.91810	0.91250	0.90890	0.90660	0.90570	0.90530	0.90490
3.2	0.99520	0.97910	0.96430	0.94560	0.92390	0.91460	0.90980	0.90587
3.3	0.90895	0.90848	0.90800	0.90730	0.90625	0.90564	0.90530	0.90497
3.4	0.58100	0.78420	0.83600	0.86760	0.88900	0.89680	0.90100	0.90400

$N_R = \begin{matrix} Pe \\ 0.5 \end{matrix}$	0.1	0.5	1	2	5	10	20	100
cas 1				0.6667				
2				0.6065				
3.1	0.8360	0.7340	0.6935	0.6610	0.6325	0.6205	0.6138	0.6080
3.2	0.9763	0.9020	0.8395	0.7665	0.6854	0.6487	0.6286	0.6110
3.3	0.6649	0.6585	0.6520	0.6425	0.6280	0.6192	0.6137	0.6080
3.4	0.2995	0.4537	0.5077	0.5475	0.5795	0.5920	0.5990	0.6050

$N_R = \begin{matrix} Pe \\ 1 \end{matrix}$	0.1	0.5	1	2	5	10	20	100
cas 1			0.5000					
2			0.3679					
3.1	0.7632	0.6065	0.5390	0.4810	0.4256	0.4000	0.3850	0.3715
3.2	0.9105	0.8185	0.7157	0.6047	0.4877	0.4337	0.4024	0.3750
3.3	0.496	0.4818	0.4677	0.4474	0.4166	0.3970	0.3840	0.3716
3.4	0.2062	0.3033	0.3330	0.3520	0.3636	0.3665	0.3675	0.3678

$N_R = \begin{matrix} Pe \\ 2 \end{matrix}$	0.1	0.5	1	2	5	10	20	100
cas 1			0.3334					
2			0.1353					
3.1	0.6700	0.4580	0.3680	0.2905	0.2163	0.1812	0.1600	0.1406
3.2	0.9105	0.6842	0.5384	0.3998	0.2670	0.2076	0.1730	0.1437
3.3	0.3260	0.3020	0.2794	0.2486	0.2044	0.1770	0.1588	0.14096
3.4	0.1340	0.1788	0.1839	0.1796	0.1656	0.1548	0.1466	0.13794

$N_R = 5$ \ Pe	0.1	0.5	1	2	5	10	20	100
cas 1			0.1667					
2			0.0067					
3.1	0.5174	0.2590	0.1667	0.0986	0.0455	0.0257	0.0159	0.00846
3.2	0.7987	0.4352	0.2720	0.1514	0.0629	0.0326	0.0186	0.00886
3.3	0.1558	0.1237	0.0985	0.0700	0.0389	0.0239	0.0154	0.00846
3.4	0.0682	0.0699	0.0597	0.0457	0.0280	0.0188	0.01316	0.0080

$N_R = 10$ \ Pe	0.1	0.5	1	2	5	10	20	100
cas 1			0.091					
2			0.000045					
3.1	0.3863	0.1353	0.067	0.0278	0.00674	0.00207	0.00066	0.000105
3.2	0.6557	0.2415	0.116	0.0456	0.0101	0.00414	0.00084	0.00048
3.3	0.0787	0.0491	0.0314	0.01635	0.0051	0.00256	0.000615	0.00044
3.4	0.0367	0.027	0.01813	0.0099	0.00337	0.00128	0.000485	0.000096

On remarque que pour les faibles valeurs de Pe les concentrations d'état stationnaire diffèrent énormément suivant les conditions aux limites introduites. Par contre, pour les fortes valeurs de Peclet les concentrations de l'état stationnaire sont assez identiques, quelques soient les conditions aux limites utilisées.

On note en plus que les conditions dites de Danckwerts conduisent à des résultats ayant un sens physique ; en effet, les concentrations obtenues se trouvent toujours entre les deux limites idéales du réacteur piston et du réacteur parfaitement agité.

6 - APPLICATION AU CALCUL DES REACTEURS

Il est intéressant de comparer les longueurs de réacteur nécessaires pour obtenir une conversion donnée, en présence ou absence de dispersion axiale. Cette comparaison peut se faire [P1] à l'aide d'un facteur de dispersion η défini comme le rapport des longueurs des réacteurs pistons L_p et piston avec dispersion axiale L_D :

$$\eta = \frac{L_p}{L_D}$$

Introduisons pour cela les variables

$$y = \frac{kz}{u_i} \quad F = \frac{C}{C^0} \quad \alpha^2 = \frac{kD}{u_i^2} = \frac{N_R}{Pe}$$

L'équation du réacteur piston (13) en régime permanent

$$\frac{dF}{dx} + N_R F = 0$$

devient

$$\frac{dF}{dy} + F = 0$$

d'où

$$\boxed{F = e^{-y}} \quad (20)$$

Pour une conversion donnée F^* correspond $y_p = \frac{kL_p}{u_i}$

Examinons maintenant le cas où il existe la dispersion axiale. L'équation (3) en régime permanent, avec des conditions aux limites du cas 3.1

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 F}{dx^2} - \frac{dF}{dx} - N_R F = 0$$

devient

$$\frac{kD_i}{u_i^2} \frac{d^2 F}{dy^2} - \frac{dF}{dy} - F = 0$$

ou

$$\alpha^2 \frac{d^2 F}{dy^2} - \frac{dF}{dy} - F = 0 \quad (21)$$

Regardons de près les cas asymptotiques $\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow \infty$. Dans le cas $\alpha \rightarrow 0$ on retrouve le réacteur piston et on obtient $\eta=1$. Le cas $\alpha = \sqrt{N_R/Pe} \rightarrow \infty$ comporte deux possibilités : $\alpha \rightarrow \infty$ et $D \rightarrow \infty$. On étudiera ci-dessous le cas $\alpha \rightarrow \infty$ et le cas $D \rightarrow \infty$ à la fin du chapitre du fait que le traitement est le même avec des conditions aux limites différentes.

a) $\alpha \rightarrow \infty$

Si on introduit $\xi=y/\alpha$ l'équation (21) devient

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - F = 0 \quad (21')$$

soit

$$F = e^{-\xi} = \exp - \frac{y}{\alpha} \quad (22)$$

si on considère les conditions aux limites du cas 3.1.

On a donc, pour une même conversion F , un facteur de dispersion η qui découle du rapport entre les équations (20) et (22)

$$1 = e^{-\frac{kL_p}{u_i}} + \frac{kL_D}{u_i}$$

soit

$$\boxed{\eta = \frac{L_p}{L_D} = \frac{1}{\alpha}} \quad (23)$$

Sur la figure 6 on graphique les deux asymptotes en termes de $\eta = f(\alpha)$

en coordonnées logarithmiques.

Si on considère le cas 3.3 avec les conditions aux limites de Danckwerts l'équation (21) s'écrit, moyennant l'introduction de $\xi=y/\alpha$

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{dF}{d\xi} - F = 0 \quad (24)$$

avec les conditions aux limites

$$\xi = 0 \quad F = 1 + \alpha \frac{dF}{d\xi}$$

$$\xi \rightarrow \infty \quad \frac{dF}{d\xi} = 0$$

Cela nous permet d'obtenir la longueur nécessaire à une conversion donnée dans les cas asymptotiques.

a) $\alpha \rightarrow \infty$

Dans le cas où $\alpha \rightarrow \infty$, on trouve $\frac{d^2 F}{d\xi^2} - F = 0$

La solution est :

$$F = A_1 \exp \xi + B_1 \exp - \xi$$

et les conditions aux limites conduisent au système

$$A_1 + B_1 = 1 + \alpha [A_1 - B_1]$$

$$A_1 = 0$$

$$\rightarrow B_1 = \frac{1}{1+\alpha}$$

soit

$$F = \frac{\exp - \xi}{1+\alpha} = \frac{\exp(-y/\alpha)}{1+\alpha} \quad (25)$$

et (25)

Le facteur de dispersion η résulte du rapport entre les équations (22)

$$\eta = \frac{(1+\alpha) \exp - \frac{kL_p}{u_i}}{\exp - \frac{kL_p}{u_i \alpha}}$$

et est

$$\eta = \frac{L_p}{L_D} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\ln(1+\alpha)}{\alpha^2 Pe} \quad \text{avec } Pe = \frac{u_i L_D}{D_i}$$

On observe dans le tableau des valeurs, sur la figure 6, ou encore sur l'équation ci-dessus, que pour $\alpha < 1$, η est proche de 1, c'est à dire que la dispersion axiale ne joue pas un rôle important. Par contre, pour les fortes valeurs de α , il y a d'une part des écarts considérables de la conversion suivant les conditions aux limites utilisées et, en tout cas, sensiblement différentes de la conversion obtenue avec un réacteur piston ce qui montre l'influence de la dispersion axiale.

b) $D \rightarrow \infty$

Dans ce cas on retrouve le réacteur parfaitement agité et compte tenu que

$$F = \frac{1}{1 + \frac{kL_A}{u_1}}$$

on peut définir un facteur de dispersion

$$\eta = \frac{L_P}{L_A} = \frac{\ln(1 + \frac{kL_A}{u_1})}{\frac{kL_A}{u_1}} = \frac{\ln(1 + y_A)}{y_A}$$

CONCLUSION

Il résulte des tableaux de valeurs présentées et du texte du paragraphe 6 que pour α petit ($\alpha = \sqrt{N_R}/Pe$) la dispersion axiale n'influence pas la concentration d'état stationnaire ; on peut dire que pour $\alpha < 1$, $\eta = 1$. Par contre si $Pe \rightarrow 0$ la conversion peut changer considérablement et il faut en tenir compte dans l'extrapolation des résultats de laboratoire.

On remarque que l'état stationnaire est atteint plus rapidement quand N croît, pour un nombre de Peclet fixé, et inversement pour N donné, l'état stationnaire est atteint plus rapidement quand Pe croît.

Il est évident que la solution du régime transitoire n'est pas très importante pour le calcul du réacteur lui-même ; c'est peut être à cause de cela que cette solution n'a pas été publiée à notre connaissance.

L'étude est néanmoins valable comme moyen de détermination des paramètres du modèle et on croit pouvoir trouver son application à certaines expériences de laboratoire. Il est vrai que la réponse à un échelon est assez compliquée mais on doit noter que l'obtention des paramètres peut être faite de façon rapide à partir de la réponse impulsionnelle (voir figure 3) par la méthode de l'ordonnée à $\theta = 1$.

ANNEXE 1

$$\text{CALCUL DE L'INTEGRALE } F(x, \theta) = \int_0^\theta \frac{\alpha \exp b}{\sqrt{\pi \theta^3}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{\theta} - \beta^2 \theta\right) d\theta \quad [J1]$$

Moyennant le changement de variable

$$r = \frac{\alpha}{\sqrt{\theta}} - \beta \sqrt{\theta}$$

on a

$$r^2 = \frac{\alpha^2}{\theta} + \beta^2 \theta - 2\alpha\beta$$

et

$$dr = -\left(\frac{\alpha}{2\theta^{3/2}} + \frac{\beta}{2\theta^{1/2}}\right) d\theta$$

et l'équation (7) devient, si on ajoute et soustrait au 1er terme $\beta/\theta^{1/2}$

$$F(x, \theta) = \exp b \int_0^\theta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{2\theta^{3/2}} + \frac{\beta}{2\theta^{1/2}} - \frac{\beta}{2\theta^{1/2}}\right) \exp\left(-\left(\frac{\alpha^2}{\theta} + \beta^2 \theta\right)\right) d\theta$$

soit

$$F(x, \theta) = -\frac{2\exp b}{\sqrt{\pi}} \int_\infty^r \exp(-2\alpha\beta \exp(-r^2)) dr - \frac{\beta \exp b}{\sqrt{\pi}} \int_0^\theta \frac{1}{\sqrt{\theta}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{\theta} - \beta^2 \theta\right) d\theta$$

et encore

$$F(x, \theta) = \exp(b - 2\alpha\beta) \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\theta}} - \beta\sqrt{\theta}\right) - \underbrace{\frac{\beta \exp b}{\sqrt{\pi}} \int_0^\theta \frac{1}{\sqrt{\theta}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{\theta} - \beta^2 \theta\right) d\theta}_I \quad (7.1)$$

Si on change β en $-\beta$ la valeur de l'intégrale I est la même et il en résulte :

$$F(x, \theta) = \exp b \exp 2\alpha\beta \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\theta}} + \beta\sqrt{\theta}\right) + \frac{\beta \exp b}{\sqrt{\pi}} \quad (I) \quad (7.2)$$

L'addition des équations (7.1) et (7.2) conduit à :

$$F(x, \theta) = \frac{1}{2} \exp b \left[\exp(-2\alpha\beta) \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\theta}} - \beta\sqrt{\theta}\right) + \exp 2\alpha\beta \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\theta}} + \beta\sqrt{\theta}\right) \right]$$

ANNEXE 2

OBTENTION DES CONCENTRATIONS D'ETAT STATIONNAIRE POUR DIFFERENTES CONDITIONS AUX LIMITES

CAS 1 - Réacteur parfaitement agité

La mise en équation conduit à

$$Uc_E = Uc_S + V \frac{dc_S}{dt} + V kc_S$$

soit

$$c_E = c_S (1+N_R) + \frac{dc_S}{d\theta}$$

et

$$G(s) = \frac{1}{(1+N_R)+s}$$

d'où

$$F(\theta) = \frac{1}{1+N_R} [1 - \exp(-(1+N_R)\theta)]$$

$$E(\theta) = \exp(-(1+N_R)\theta)$$

La concentration d'état stationnaire est

$$F = \frac{1}{1+N_R} \quad \text{et la conversion} \quad R = \frac{N_R}{1+N_R}$$

Les cas 2 et 3.1 ont été traités dans le texte précédent.

CAS 3.2

La solution de l'équation (3) en état stationnaire

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 F}{dx^2} - \frac{dF}{dx} - N_R F = 0$$

avec les nouvelles conditions aux limites, conduit à :

$$F = A_1 \exp m_1 x + B_1 \exp m_2 x$$

Les constantes sont déterminées par le système

$$A_1 + B_1 = 1$$

$$A_1 m_1 \exp m_1 + B_1 m_2 \exp m_2 = 0$$

et finalement :

$$F = \frac{m_2 \exp m_2 \exp m_1 x - m_1 \exp m_1 \exp m_2 z}{m_2 \exp m_2 - m_1 \exp m_1}$$

CAS 3.3

Dans ce cas les constantes A_1 et B_1 sont déterminées par le système

$$\begin{cases} A_1 \left(1 - \frac{m_1}{Pe}\right) + B_1 \left(1 - \frac{m_2}{Pe}\right) = 1 \\ A_1 m_1 \exp m_1 + B_1 m_2 \exp m_2 = 0 \end{cases}$$

d'où la solution finale

$$F = \frac{m_2 \exp m_2 \exp m_1 x - m_1 \exp m_1 \exp m_2 x}{\left(1 - \frac{m_1}{Pe}\right) m_2 \exp m_2 x - \left(1 - \frac{m_2}{Pe}\right) m_1 \exp m_1 x}$$

CAS 3.4

La détermination des constantes A_1 et B_1 résulte du système correspondant aux conditions aux limites

$$\begin{cases} A_1 \left(1 - \frac{m_1}{Pe}\right) + B_1 \left(1 - \frac{m_2}{Pe}\right) = 1 \\ B_1 = 0 \end{cases}$$

d'où

$$F = \frac{\exp m_1 x}{1 - \frac{m_1}{Pe}}$$

NOMENCLATURE

C	concentration du constituant A en gr ml ⁻¹
C°	concentration à l'entrée du réacteur gr ml ⁻¹
C*	concentration à l'interface liquide-solide (gr ml ⁻¹)
D _i	dispersion axiale (cm ² sec ⁻¹)
E(θ)	réponse impulsionnelle = C/C ₀
F=C/C°	sans dimensions, réponse à un échelon
G(s)	fonction de transfert du système avec dispersion axiale
H	fonction de Heaviside
k	constante cinétique, sec ⁻¹
L	longueur du réacteur, cm
L _p	longueur du réacteur piston correspondant à une conversion donnée, cm
L _D	longueur du réacteur piston avec dispersion axiale correspondante à la même conversion
N _R	nombre d'unités de transfert par réaction chimique
Pe	nombre de Peclet
t	temps (sec)
u _i	vitesse interstitielle (cm/sec)
x=z/L	sans dimensions
X=-lnG(s)	
z	coordonnée de longueur (cm)

Lettres grecques

δ	fonction de Dirac
ε	porosité
Ω	section du réacteur (cm ²)
τ=L/u _i	temps de passage (sec)
θ	temps réduit par le temps de passage
μ _n	moments d'ordre n autour de l'origine
η	facteur de dispersion

$$\text{erf } x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\text{erfc } x = 1 - \text{erf } x$$

BIBLIOGRAPHIE

- A1 ARIS R.
Introduction to the analysis of chemical reactors - Prentice Hall (1965)
- D1 DANCKWERTS P.
Continuous flow systems - Chem. Eng. Sci. 2 (1), 1 (1953)
- F1 FAN L. et AHN Y.
Critical evaluation of boundary conditions for tubular flow reactors - Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. 1 (3), 190 (1962)
- F2 FAN L. et BAILIE R.
Axial diffusion in isothermal tubular flow reactors - Chem. Eng. Sci. 13, 63 (1960)
- H1 HIMMELBLAU
Process analysis and simulation - Wiley (1968)
- J1 JEFFREYS V. et JENSON V.
Mathematical methods in chemical engineering - Academic Press (1963)
- J2 JEFFRESON C.
Dynamic testing - a unification - Chem. Eng. Sci. 25, 1319 (1970)
- L1 LEVENSPIEL O.
Chemical Reaction Engineering - Ed. Wiley (1972)
- P1 PETERSEN E.
Chemical reaction analysis - Prentice Hall (1965)
- P2 PEARSON J.
A note on the "Danckwerts" boundaries conditions for flow reactors
Chem. Eng. Sci. 10, 281 (1958)
- V1 VAN DER LAAN E.
"Notes on the diffusion type model for the longitudinal mixing in flow" - Chem. Eng. Sci. 7, 187, (1958)
- W1 WILHELM R. et WEHNER J.
Boundary conditions of flow reactors - Chem. Eng. Sci. 6, 89 (1956)

CHAPITRE 9

ETAPE ANIONIQUE DE LA DEMINERALISATION DE L'EAU

RESULTATS EXPERIMENTAUX

9.1 - INTRODUCTION

9.2 - ECHANGE Cl^-/OH^-

- A - Fronts de saturation et de régénération
- B - Influence de la "fuite" de la colonne cationique
- C - Régime cyclique - Capacité utile - Extrapolation des résultats

9.3 - ECHANGE $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{=}/\text{OH}^-$

- A - Influence de la concentration de H_2SO_4
- B - Influence du rapport $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{=}$ dans l'alimentation
- C - Existence d'inversions dans le système ternaire
- D - Régime cyclique - Capacité utile

9.4 - CONCLUSION

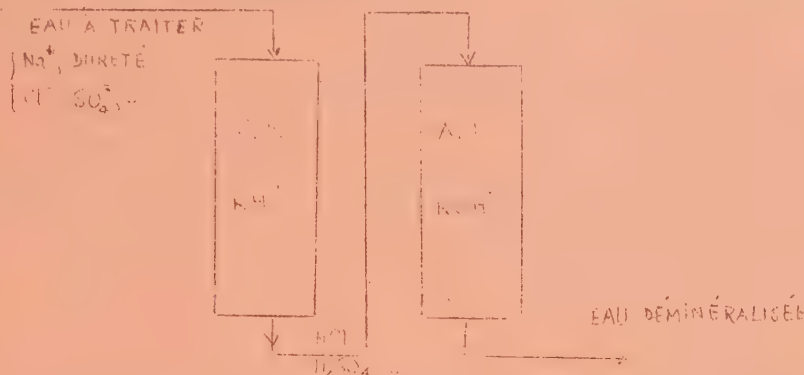
FIGURES

NOMENCLATURE

BIBLIOGRAPHIE

9-1 - INTRODUCTION

On s'intéresse dans ce qui suit à l'étude de la colonne anionique d'une chaîne de déminéralisation de l'eau constituée par deux colonnes : cationique forte et anionique forte. En général, l'eau à traiter contient des cations (Na^+ , Ca^{++} et Mg^{++} ...) et des anions (Cl^- , SO_4^{--} , silice, HCO_3^-). A la sortie de la colonne cationique on aura donc des acides. Dans la colonne anionique l'échange entre les anions Cl^- , SO_4^{--} ... et OH^- accompagné de neutralisation conduit à l'obtention d'eau déminéralisée.



En pratique la phase de saturation de la colonne cationique est arrêtée quand la concentration à la sortie en Na^+ atteint une valeur préalablement fixée. On appelle cette concentration la "fuite" de la colonne cationique. L'étude de ce paramètre a été effectuée par GREVILLOT [G1]. Il est d'une grande importance pour le calcul de chaîne puisqu'il conditionne la "qualité" de l'eau produite ; en effet, les cations qui sortent de la colonne cationique vont se retrouver à la sortie de la chaîne car ils ne sont pas échangeables dans la colonne anionique.

L'autre paramètre important du calcul est la "capacité utile". On a dit ci-dessus que l'opération de saturation est arrêtée quand la concentration



atteint une certaine valeur ; à ce moment on régénère la colonne mais pas complètement pour des raisons évidentes d'ordre économique. Ainsi s'établit, au bout de quelques saturations et régénérations successives (cycles), un régime appelé CYCLIQUE.

Si l'on considère un front de saturation dans une colonne complètement régénérée (1) et le front de saturation en régime cyclique (2) dans le schéma ci-dessus, en termes de $F=C/C_0$ en fonction de θ^* alors la "capacité utile" est la surface hachurée U. Elle est liée, pour une résine de granulométrie donnée, aux volumes et débits de saturant et régénérant passés.

On présentera les résultats concernant la colonne anionique alimentée par une eau contenant deux acides: HCl et H_2SO_4 qui représentent deux types d'ions de valences différentes ; en plus, le H_2SO_4 est dissociable en SO_4^{--} et HSO_4^- et ce fait a des conséquences sur la "capacité utile" de la résine anionique.

9-2 - ECHANGE Cl^-/OH^-

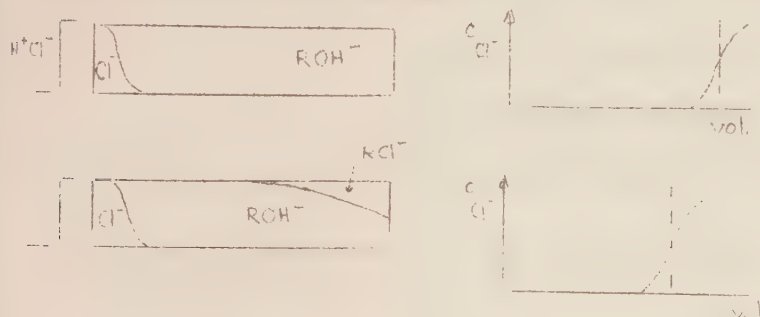
On présentera tout d'abord un traitement d'une colonne anionique dont l'alimentation ne contient que des ions monovalents, en l'occurrence Cl^- . On appelle "SATURATION" la phase pendant laquelle on introduit la solution contenant des ions Cl^- dans une colonne sous forme ROH^- .

Inversement le passage d'une solution de NaOH sur une résine RCl^- s'appelle REGENERATION. L'isotherme d'équilibre Cl^-/OH^- , sur résine DUOLITE A102D déterminée au laboratoire est présentée sur la figure 1.

A- FRONTS DE SATURATION ET DE REGENERATION

A.1 - Fronts de saturation

Sur la figure A.1 on présente un front de saturation obtenu sur une colonne complètement régénérée et divers fronts de saturation obtenus sur des colonnes partiellement régénérées. On constate que pour des taux de régénération



$$\tau_R = \frac{C_R V_R}{Q}$$

suffisamment élevés et dans l'ordre de grandeur de ceux utilisés pratiquement [D1] le front de saturation garde sa forme. En outre, quel que soit

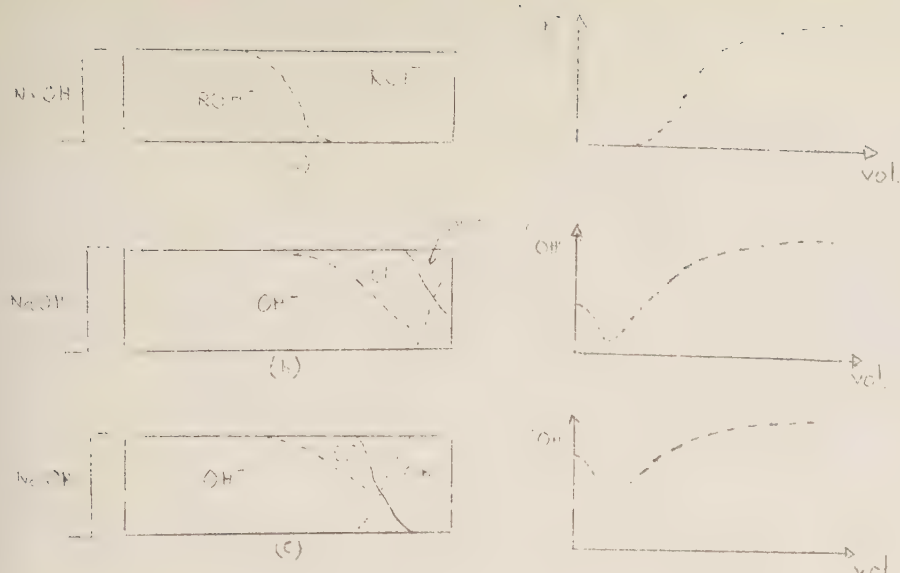
le taux de régénération, la concentration en Cl^- est nulle à la sortie pendant un certain temps ; ceci est le résultat de l'échange accompagné de neutralisation. En réalité les Cl^- qui entrent dans la colonne vont s'échanger avec les OH^- de la résine qui se combinent avec les H^+ pour donner de l'eau ; tout se passe comme si le front de Cl^- qui progresse dans la colonne ignorait le front existant après régénération partielle. Si le saturant était le NaCl et la régénération précédente partielle, on trouverait immédiatement à la sortie une solution de concentration en Cl^- qui serait en équilibre avec la composition des dernières couches de résine.

A.1.1 - Eléments nécessaires au calcul d'une colonne anionique

Il est important de connaître la "capacité utile" de la colonne U en régime cyclique. Pour cela on peut définir un facteur de saturation (chapitre 7) F_S [D2]. - fraction du lit saturée, et construire le graphique $F_S = f(\tau_S)$ où le taux de saturation est $\tau_S = C_S V_S / Q$ (figure A.2) à partir d'un front de saturation obtenu dans une colonne complètement régénérée. Dans la même figure on porte la variation du point de perçage ($C_{BP} = 0.05 C_0$) (breakthrough point BP, défini comme le rapport du volume au BP sur le volume stoechiométrique) en fonction du débit. L'utilisation de ces graphiques pour le calcul est montré dans le paragraphe 9.2.C.

A.2 - Fronts de régénération

Sur la figure A.3 on présente un front de régénération obtenu sur une colonne complètement saturée ($\tau_S = 1.20$) et trois fronts de régénération obtenus après saturation partielle de la colonne. Essayons d'interpréter la forme de ces



fronts : quand la colonne est partiellement saturée (schémas b et c) le bout de la colonne est sous forme OH^-/Cl^- . Suivant le degré de saturation le front de régénération rattrape plus ou moins le front qui était dans la colonne et l'effluent présente les formes montrées sur les schémas.

La concentration du pic est donnée par la solution en équilibre avec les dernières couches de résine ; plus le taux de saturation est élevé, moindre est la concentration en OH^- à la sortie.

A.2.1 - Eléments nécessaires au calcul d'une colonne anionique

D'une façon analogue à ce qu'on a dit pour la phase de saturation, on construit la courbe $F_R = g(\tau_R)$ par intégration d'un front de régénération obtenu sur une colonne complètement saturée (figure A.4).

B - INFLUENCE DE LA "FUITE" DE LA COLONNE CATIONIQUE

Sur la figure 9.2.B on présente les résultats expérimentaux dans le cas où l'alimentation de la colonne anionique est constituée par un mélange de HCl et NaCl. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

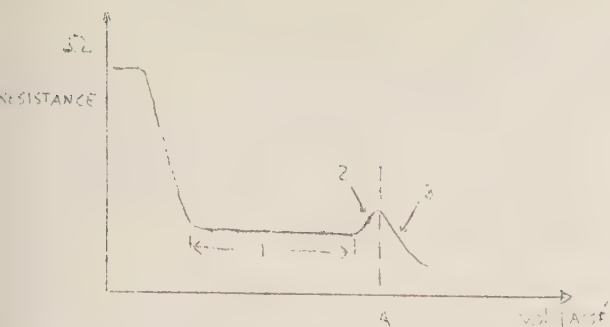
colonne $A_c = 5.3 \text{ cm}^2$ $L = 15.5 \text{ cm}$
résine $d_p = 0.06 \text{ cm}$

Exp.n°	Débit (ml/mn)	Concentrations (N)			Capacité utile U^*
		Cl^-	Na^+	H^+	
1	11.2	0.0940	0.0316	0.0624	80.0 %
2	10.6	0.1008	0.0480	0.0960	80.0 %
3	4.32	0.1946	0.1100	0.0846	82.0 %
4	41.4	0.1946	0.1100	0.0846	61.3 %
5	4.66	0.0882	--	0.0882	82.0 %

* U est défini ici comme le rapport entre la quantité de Cl^- fixée jusqu'au point de perçage et la capacité maximale de la colonne.

Dans tous les cas, après le "volume mort" de la colonne, on trouve un palier de NaOH avec une concentration correspondante aux ions Na^+ , introduits (fuite de la colonne cationique). Ceci conditionne la qualité de l'eau produite dans la chaîne. On ne remarque pas une influence sensible de la fuite de Na^+ sur la capacité.

L'intérêt de ces courbes apparaît plus clairement quand on enregistre la conductivité (ou résistance) de l'effluent car elle nous permet de déterminer



avec précision l'instant d'arrêt de la phase de saturation de la colonne anionique [A2]. On a schématiquement une décroissance de la résistance correspondante à l'apparition de NaOH dans l'effluent ; après cela on a un palier (1) correspondant au palier de NaOH. La région (2) correspond à la substitution de OH^- par Cl^- (de mobilité plus faible) dans l'effluent et la région (3) à l'apparition des ions H^+ de mobilité supérieure aux ions Cl^- .

Le point d'arrêt A correspond dans la figure 9.2.B aux points où la concentration du OH^- est nulle.

C - REGIME CYCLIQUE - CAPACITE UTILE - EXTRAPOLATION DES RESULTATS

Il est important de calculer la capacité utile en régime cyclique. DODDS et TONDEUR [D2] montrent à partir des équations de bilan de matière :

Saturation : accumulation de Cl^- dans la résine = sortie de OH^- de la résine

$$(a) \quad Y_{sj} - Y_{si} = Y_{Ri} - Y_{Rj} = F_{si} Y_{Ri}$$

Régénération : accumulation de OH^- = sortie de Cl^-

$$(b) \quad Y_{RK} - Y_{Rj} = Y_{sj} - Y_{sk} = F_{Rj} Y_{sj}$$

où

$$X_s = \frac{\text{équivalents de saturant dans l'effluent}}{\text{équivalent total entré dans la colonne pendant la saturation}}$$

$$Y_{Ri} = \frac{\text{équivalents de régénérant présents dans le lit au début de l'étape i}}{\text{capacité totale du lit}}$$

Les équations (a) et (b) contiennent l'hypothèse que les accumulations de saturant (ou de régénérant) dépendent uniquement de Y_s (ou Y_R), le facteur de proportionnalité étant F_R (ou F_s). La capacité utile est par définition égale à $Y_{sj} - Y_{si}$, d'où en vertu de l'équation (a) :

$$U_i = F_{si} Y_{Ri}$$

En régime cyclique F_R et F_s étant constants, on aboutit à

$$Y_R = \frac{F_R}{D} \quad Y_s = \frac{F_s}{D} \quad \text{avec } D = F_s + F_R - F_R F_s$$

et alors

$$U = Y_s F_R = Y_R F_s \quad (c)$$

C.1 - Exemple de calcul

Essayons de calculer la capacité utile de notre colonne en régime cyclique dans le cas raisonnable en pratique de :

$$\tau_R = 1.51 \quad \tau_s = 0.745$$

Les figures A.2 et A.4 nous permettent de calculer, respectivement

$$F_s = 0.745 \quad \text{et} \quad F_R = 0.84$$

d'où

$$Y_R = 0.876 \quad \text{et compte tenu de (c)} \quad \boxed{U = 0.652} \quad \text{soit}$$

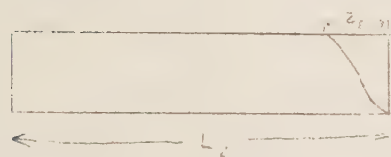
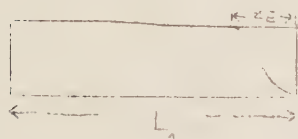
0.896 eq/litre d'échangeur

Comparons ces résultats avec ceux donnés par DIAPROSIM [D1] et graphiqués sur la figure A.4.(b) sous la forme de capacité utile en meq/ml de lit en fonction d'un taux de régénération exprimé en gr. de NaOH à 100 %/litre de lit.

Dans les conditions expérimentales de notre problème (voir figure A.1) on a que $\tau_R = 1.51$ correspond à $T_R = 85$ gr NaOH 100 %/litre de résine. Sur le graphique DIAPROSIM on lit $U = 0.88$ eq/litre d'échangeur qui est à 2 % près le résultat prévu par le calcul.

C.2 - Extrapolation de résultats du laboratoire à l'échelle industrielle : influence de la longueur de la colonne

Les opérations de déminéralisation sont effectuées en général sur des colonnes de 80 cm au moins ; on peut toutefois aisément transposer les résultats du laboratoire si on tient compte de l'hypothèse déjà mentionnée à savoir que les fronts de saturation gardent leur forme.



Ainsi, la zone d'échange exprimée en cm de lit est z_E et on a les capacités utiles définies par :

$$U_1 = \frac{L_1 - \frac{z_E}{2}}{L_1}$$

$$U_2 = \frac{L_2 - \frac{z_E}{2}}{L_2}$$

d'où

$$\boxed{U_2 = U_1 \frac{L_1 L_2 - \frac{z_E}{2}}{L_2 L_1 - \frac{z_E}{2}}}$$

(d)

9-3 - ECHANGE $Cl^-/SO_4^{=}/OH^-$

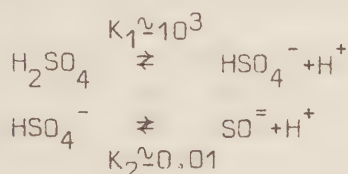
Dans cette partie on traitera du problème d'une colonne anionique dont l'alimentation est constituée par un mélange de Cl^- et $SO_4^{=}$, le cation étant H^+ . Ceci permet d'étudier l'influence de la présence d'un ion bivalent sur la capacité utile d'une colonne.

En outre, la régénération de la colonne anionique étant faite avec de la soude à forte concentration (1N) on étudiera le système $Cl^-/SO_4^{=}/OH^-$ avec Na^+ comme cation ; on s'aperçoit de l'existence d'inversions dans l'ordre d'affinité de ce système ternaire.

A - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN H_2SO_4 DE L'ALIMENTATION

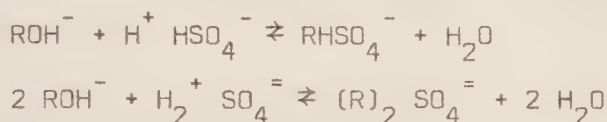
Considérons une colonne échangeuse d'ions sous forme ROH^- ; si on fait passer une eau contenant du H_2SO_4 à différentes concentrations on trouve, comme on le montre sur le tableau de la figure 9.3.A, que la "capacité" de la colonne croît avec la concentration en H_2SO_4 . Essayons d'expliquer le phénomène à la lumière des données suivantes :

1 - La molécule de H_2SO_4 en solution se présente sous trois formes [R1,Y1] : H_2SO_4 non dissocié, HSO_4^- , $SO_4^{=}$ en différentes proportions suivant la concentration de H_2SO_4

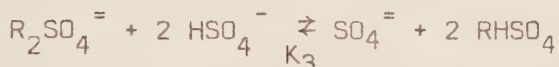


A faible concentration prédomine la forme $SO_4^{=}$ et à forte concentration la forme HSO_4^- comme le montre le schéma encadré dans la figure 9.3.A.

2 - Quand on fait passer une solution de H_2SO_4 dans la colonne ROH^- deux réactions d'échange peuvent se passer simultanément [A1]

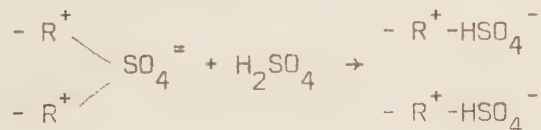


Au début de l'opération les premières couches de résine sont converties à la forme RSO_4^- ; le passage continu de H_2SO_4 fait intervenir l'équilibre



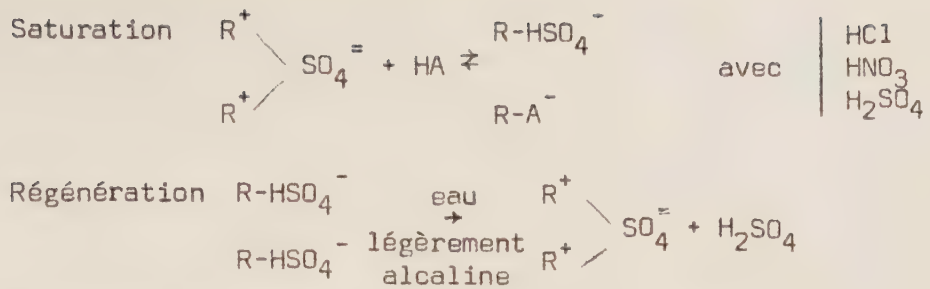
et à la fin de l'opération le lit sera sous la forme $RHSO_4^- + RSO_4^-$. Cette constante d'équilibre K_3 a été déterminée par ANDERSON [A3] ce qui lui a permis d'obtenir la fraction de $SO_4^{=}$ dans une résine DOWEX 1-X8 en fonction de la concentration de H_2SO_4 .

3 - Les résines anioniques sous forme $RSO_4^{=}$ peuvent sorber du H_2SO_4 sans échange proprement dit. C'est ce que l'on appelle le "partage des sites" ("site sharing") [H1,D3]. On a, en effet :



Le contre ion $SO_4^{=}$ s'associe avec le H^+ de l'acide qui entre ; ceci a pour effet une diminution de la charge du contre ion original dans la résine ce qui libère un groupe ionique de la résine pour retenir le HSO_4^- de l'acide. Le résultat global est une sorption d'acide sans échange.

Ces points expliquent l'accroissement de la "capacité" mesurée avec le H_2SO_4 comme saturant. L'utilisation pratique de cet équilibre sulfate-bisulfate est faite dans le procédé SUL-BISUL de NALCO Chemical Co (A2), dont la caractéristique principale est le faible coût de régénération et l'inconvénient est la réduction de la capacité d'échange à la moitié de celle de la résine ROH^- , et la fuite élevée en acide :



B - INFLUENCE DU RAPPORT $Cl^-/SO_4^{=}$ DANS L'ALIMENTATION

La figure 9.3.B rassemble les résultats de quatre expériences réalisées dans les mêmes conditions de débit et de concentration totale ($C_T = 9.66 \times 10^{-2} N$). Il apparaît, en résultat de ce que l'on a dit au paragraphe 9.3.A que le point de perçage se situe à des volumes plus élevés quand on augmente de pourcentage de $SO_4^{=}$ dans l'alimentation. Il faut donc dans le calcul des colonnes tenir compte de ceci en introduisant un facteur correctif K défini par :

$$K = \frac{\text{volume de perçage pour une saturation avec un mélange } (Cl^- + SO_4^{=})}{\text{volume de perçage pour une saturation avec } 100 \% Cl^-}$$

Sur la même figure on a porté K en fonction du pourcentage de Cl^- dans l'alimentation.

Il faut signaler qu'un graphique comme celui-ci est valable pour le débit et la concentration totale étudiés ; une diminution de la concentration totale aura comme effet un rapprochement des différents points de perçage et en conséquence une variation moins importante du facteur K en fonction de la composition de l'alimentation [D1].

C - EXISTENCE D'INVERSIONS DANS LE SYSTEME TERNAIRE $Cl^-/SO_4^{=}/OH^-$

1 - Rappels

TONDEUR [T1] a étudié les systèmes ordonnés à plusieurs constituants la notion d'ordre étant ici liée à celle d'affinité définie pour le rapport y/x . Les systèmes considérés par TONDEUR obéissent à une loi d'action de masse

$$K_j^i = \left(\frac{y_i}{x_i} \right)^{v_j} / \left(\frac{y_j}{x_j} \right)^{v_i}$$

et la transformation de l'équation de bilan de matière (sans dispersion axiale et considérant l'équilibre instantané) par introduction des variables

$$u = Q v \quad \text{et} \quad U = C (V - v_e) \quad \text{où}$$

$v \rightarrow$ volume de la colonne en amont de la position de l'observateur

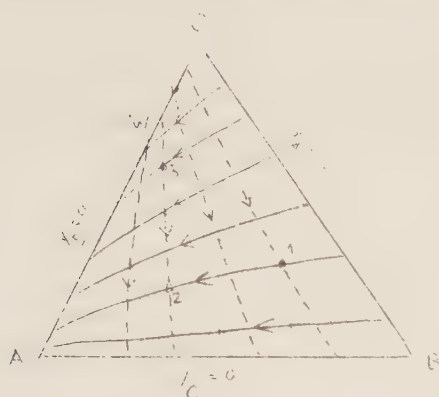
$V \rightarrow$ volume de solution passé

conduit à un système d'équations aux dérivées partielles, hyperboliques, quasi-linéaires

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial u} \right)_U + \left(\frac{\partial y_i}{\partial U} \right)_U = 0$$

(a)

Si une colonne est alimentée par une solution contenant n constituants indépendants, on trouvera dans l'histoire (concentration de l'effluent) n paliers (solutions banales de (a)), séparés par $n-1$ transitions (stables ou dispersives). Les équations (a) possèdent un réseau de caractéristiques dans l'espace (x,y) représentées schématiquement pour un système ternaire ci-contre



ayant comme coordonnées de base les y (fractions dans la résine). L'alimentation de la colonne étant définie par le point 1 et l'état initial du lit le point 3 on doit trouver dans l'histoire de concentrations d'abord un palier de concentration en équilibre avec 3 suivie d'une transition stable (32), d'un palier de composition 2 et une transition dispersive (21). Dans le cas des systèmes obéissant à la loi d'action de masse, TONDEUR [T1,T2] montre que la condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'inversion (c'est à dire dans une partie du diagramme

$$\frac{y_A}{x_A} > \frac{y_B}{x_B} \text{ et dans l'autre } \frac{y_A}{x_A} < \frac{y_B}{x_B}$$

est donnée par :

$$K_B^A \in (1, K_C^A \frac{v_B - v_A}{v_C})$$

2 - Cas du système $Cl^-/OH^-/SO_4^{=}$ *

Quelques expériences de régénération avec OH^- d'une colonne préalablement saturée par différents mélanges de $Cl^-/SO_4^{=}$ nous avaient conduit à penser que l'on trouverait des inversions dans ce système en conséquence de la forme des isothermes.

Dans un premier temps on a donc défini trois domaines dans le diagramme ternaire, chacun présentant un ordre d'affinité différent (figure C.1) *

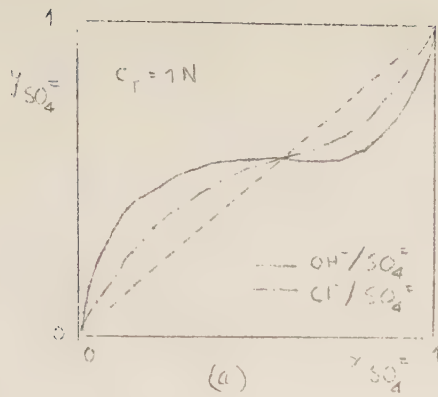
Domaine	Ordres d'affinité
1	$Cl^- > SO_4^{=} > OH^-$
2	$Cl^- > OH^- > SO_4^{=}$
3	$SO_4^{=} > Cl^- > OH^-$

D'après la figure C.1 on peut raisonnablement conclure que l'isotherme $SO_4^{=}/OH^-$ a un point d'inflexion à la concentration totale étudiée aux environs de $x_{SO_4^{=}} = 0.5$ et de même pour le système $Cl^-/SO_4^{=}$. A plus faible concentration le point d'inflexion des isothermes disparaît (figure b) et l'ordre d'affinité devient $SO_4^{=} > Cl^- > OH^-$.

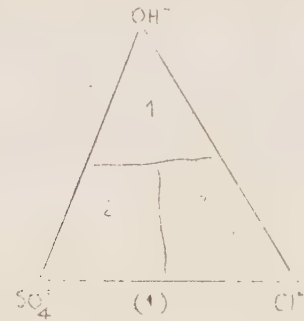
Par conséquent, si on construit le même diagramme à une concentration totale plus faible le domaine 3 croît et à très faibles concentrations on

* Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Mlle A.M. MERLE

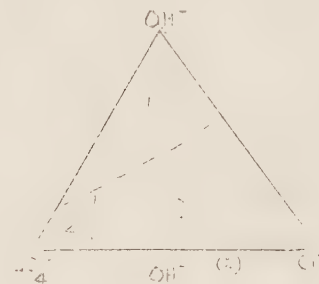
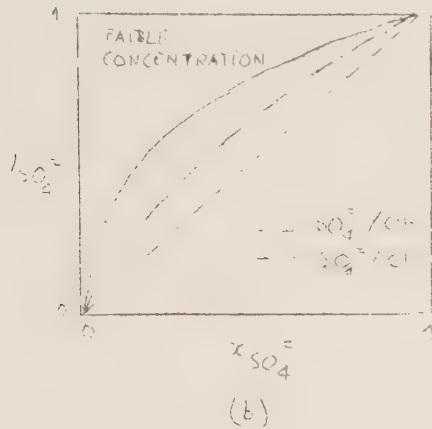
** Les coordonnées de base dans ce diagramme sont les fractions dans la solution, x .



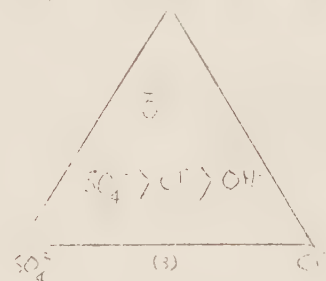
aura un seul domaine avec l'ordre d'affinité suivante $SO_4^{2-} > Cl^- > OH^-$. Les schémas ci-dessous traduisent la variation des domaines avec la concentration totale ;



$C_T = 1N$

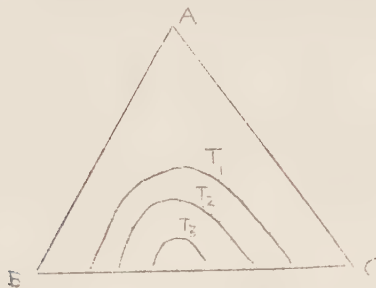


$C_T \downarrow$



$C_T \downarrow$

de même on se rappelle qu'en extraction liquide-liquide les domaines de miscibilité totale augmentent avec la température.



$$T_1 < T_2 < T_3$$

Le passage du domaine 2 au domaine 3 ne peut s'expliquer que si l'on considère une ligne où $Cl^- = OH^- = SO_4^{2-}$ ou bien une zone intermédiaire où $Cl^- > SO_4^{2-} > OH^-$. Plusieurs expériences ont été faites et les trajets correspondants portés sur la figure C.1. Elles avaient deux objectifs :

1 - Vérifier les règles énoncées par TONDEUR à l'intérieur d'un domaine (systèmes ordonnés)

2 - Un deuxième type d'expériences, avec changement de domaine, semble confirmer une propriété énoncée par TONDEUR [T1] à savoir que "pour une même catégorie de chemins, le sens de variation de T est différent de part et d'autre de la droite d'inversion", ce qui se traduit par un changement de la nature de la transition.

Les histoires correspondantes à ces expériences (figures C.2.1 et C.2.2) ainsi que les histoires théoriques sont portées sur la figure C.2.b.

D - REGIME CYCLIQUE - CAPACITE UTILE

Sur les figures D.1 et D.2 on présente les résultats d'une expérience cyclique. La colonne était au départ complètement saturée par une solution de H_2SO_4 - 0.023 N. On a fait la suite d'opérations indiquée ci-dessous (REG désigne une régénération et SAT une saturation) où le régénérant est NaOH 1N et le saturant un mélange $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{=}$ de concentration totale 0.05N.

	Cycle 1		Cycle 2		Cycle 3		Cycle 4	
Débit(ml/mn)	REG 1	SAT 1	REG 2	SAT 2	REG 3	SAT 3	REG 4	SAT 4
	43.4	47	46.1	45.5	44.4	47.0	44.4	47
Volume passé (ml)	1010	1790	337	1728	337	1776	337	3000
B.P.(ml) mesurée par conductimétrie		1455		1155		1170		1185

On constate qu'à partir du deuxième cycle les points de perçage sont les mêmes à 3 % près et que les fronts de régénération sont sensiblement les mêmes à partir du troisième cycle. Si l'on considère le point de perçage comme le point auquel la concentration de l'effluent est 5 % de la concentration totale on a :

B.P. (régime cyclique) = 1420 ml et
capacité utile en régime cyclique = 71 meq

La figure 9.3.B montre le facteur correctif K de la capacité de la colonne en fonction du rapport $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{=}$; pour $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{=}$ = 50/50 on a K = 1.15. Mais cette courbe est valable à la concentration totale de 0.1N.

Pour la concentration de travail ici utilisée le facteur correctif est, d'après les capacités données dans la figure 9.3.B, égale à $150/138=1.08$ d'où le $K_{\text{corrigé}}=1.15/1.08=1.06$. D'autre part dans les conditions expérimentales ici décrites

$$\tau_s = \frac{C_s V_s}{Q} = 0.633 \quad \text{et} \quad \tau_R = \frac{C_R V_R}{Q} = 2.65$$

On a alors, par les figures A.2 et A.4.a $F_s=0.633$ et $F_R=0.95$ et à partir des relations du paragraphe 9.2.C :

$$Y_R = 0.98 \quad \text{et} \quad U = Y_R F_s = 0.62$$

Compte tenu du facteur correctif qui fait intervenir le pourcentage de $\text{SO}_4^{=}$ dans l'alimentation $U'_{\text{calc}}=0.62 \times 1.06=0.657$; la valeur expérimentale est

$$U'_{\text{exp}} = \frac{71}{112} = 0.645^*$$

qui est à 1.8 % près la valeur calculée.

* La capacité de la colonne quand l'alimentation est 100 % Cl^- est de 112 meq.

9-4 - CONCLUSION

On a présenté ci-dessus les principaux résultats relatifs à l'étape anionique de la déminéralisation de l'eau. On a montré qu'il faut tenir compte dans le calcul de la capacité utile en régime cyclique à la fois de la proportion $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ de l'alimentation ainsi que de la concentration totale de l'alimentation.

En outre, on présente une relation qui permet d'extrapoler les résultats obtenus sur des petites colonnes aux colonnes de longueur industrielle (80 cm de longueur) et on vérifie la validité de certaines relations obtenues par DODDS et TONDEUR [D2].

On a mis en évidence l'existence d'inversions dans le système ternaire $\text{Cl}^-/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ en conséquence de la forme des isothermes des binaires respectifs. A notre connaissance les exemples expérimentaux d'inversions sont rares ; outre l'intérêt théorique, on peut signaler un certain intérêt pratique lié à l'efficacité de la régénération suivant le rapport $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. De plus on peut remarquer l'analogie entre l'évolution des domaines d'inversions avec la concentration totale et la variation des domaines de miscibilité avec la température en extraction liquide-liquide.

On doit signaler que l'on n'a présenté que quelques "échantillons" de nos résultats issus d'expériences longues et après l'analyse des trois constituants dans l'effluent ; en particulier celle de SO_4^{2-} prend un temps considérable.

Enfin, on n'a pas étudié l'influence de la présence de silice dans l'alimentation (problème très important lié à l'eau d'alimentation des chaudières à haute pression) ni la régénération à contre courant en grand développement actuellement et qui présente de très grands avantages notamment en ce qui concerne le coût de régénérant [K1,K2].

NOMENCLATURE

B.P.	point de perçage (ml)
C_T	concentration totale de l'alimentation (meq/ml)
C_R, C_S	concentration du régénérant (ou saturant) meq/ml
F_R, F_S	facteurs de saturation et de régénération
k	facteur correctif de la capacité utile qui tient compte du rapport Cl^-/SO_4^{2-}
L	longueur du lit (cm)
Q	capacité de la résine (meq/ml de lit)
T	paramètre de percolation
U	capacité utile
V_R, V_S	volume de régénérant (ou saturant) passé (ml)
x	fraction d'équivalents dans la solution
$X_{s,R}$	<u>équivalents de saturant (ou régénérant) dans l'effluent</u> équivalence totale entrée dans la colonne pendant la saturation (ou régénération)
z_E	largeur de la zone d'échange (cm de lit)

Lettres grecques

$\tau_{R,s}$	taux de régénération et de saturation
y	fraction d'équivalents dans la résine
$y_{R,s}$	<u>équivalents de régénérant (ou saturant) dans le lit au début d'une étape</u> capacité totale du lit
v_A	valence de l'ion A

BIBLIOGRAPHIE

- A1 ARDEN T.
Water purification by ion exchange - Butterworths (1968)
- A2 APPLEBAUM S.
Demineralization by ion exchange - Acad. Press (1968)
- A3 ANDERSON R. et col.
"Sulfate-bisulfate equilibrium on anion exchange resins"
Ind. Eng. Chem. 47 (8), 1620 (1955)
- D1 Documentation "DIAPROSIM" (1971)
- D2 DODDS J. et TONDEUR D.
The design of cyclic fixed-bed ion-exchange operations
I-A predictive method applied to a simple softening cycle
II-The effects of changes in total concentration
Chem. Eng. Sci., 27, 2291 (1972)
- D3 DIAMOND R. et WHITNEY D.
"Resin selectivity in dilute to concentrated aqueous solutions"
in "Ion exchange" vol. 2, chap 8, édité par MARINSKY J., Marcel
Dekker (1966)
- H1 HELFFERICH F.
"Ion exchange", p. 139 - Mc Graw Hill (1962)
- G1 GREVILLOT G.
"Deminéralisation de l'eau par échange d'ions en lit fixe -
Etude de la fuite et de la capacité utile de la colonne catio-
nique" - Thèse Docteur de Spécialité, Université de Nancy (1973)
- K1 KUNIN R.
"Ion exchange resins" - R. Krieger Publishing Co. (1972)
- K2 KHUN E.
Revue des méthodes de déminéralisation de l'eau
La Nuova Chimica, 47 (11), 75 (1971)
- R1 ROBINSON R. et STOKES R.
Electrolyte solutions - Butterworths (1959)
- T1 TONDEUR D.
"Théorie des colonnes d'échange d'ions" - Thèse Docteur ès
Sciences, Université de Nancy (1968)
- T2 TONDEUR D.
Theory of ion exchange columns - The Chemical Engineering
Journal, 1, 337 (1970)
- Y1 YOUNG T. et BLATZ L.
The variation of the properties of electrolytic solution with
degrees of dissociation - Chem. Rev. 44, 93 (1949)

CHAPITRE 10

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail relatif aux différentes méthodes d'étude de l'échange d'ions et en particulier de l'échange d'ions accompagné de neutralisation, nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

a - L'échange d'ions accompagné de neutralisation à faible concentration en réacteur agité fermé est contrôlé pendant une grande partie de l'opération par le transfert dans un film entourant les particules. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Levins, exprimés sous la forme :

$$Sh_p = 2 + 0.47 \left[\frac{d_p^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{v} \left(\frac{D}{T} \right)^{0.28} \right]^{0.62} Sc^{0.36}$$

b - L'étude originale du réacteur agité ouvert nous a montré que pour des isothermes fortement non-linéaires, ce moyen de mise en oeuvre des échangeurs peut être intéressant ; en outre les résultats expérimentaux confirment l'étude développée.

c.1 - L'utilisation du réacteur agité/ouvert comme l'élément de base d'un modèle d'une colonne, analogue à celui des mélangeurs en cascade, où on considère dans chaque mélangeur l'équilibre instantané entre la solution et la résine, nous a permis de développer une méthode de calcul d'une colonne (en particulier son état en régime cyclique) s'appuyant sur le concept de "zone d'échange". Pour cela, on utilise des résultats de simulation sur ordinateur qui permettent d'obtenir une relation entre le nombre de mélangeurs et la largeur de la zone d'échange

$$N = a \left(\frac{z_E}{L} \right)^b$$

et de construire les courbes $F_R(\theta^*)$ et $F_S(\theta^*)$ pour des valeurs de la constante d'équilibre K , et ayant N comme paramètre.

c.2 - Dans le cas particulier d'une isotherme linéaire et utilisant ce modèle dit "ETAGE", on a trouvé une solution originale de la concentration de l'effluent de la colonne, en particulier en régime cyclique et qui fait intervenir un terme de mémoire relatif aux conditions dans les mélangeurs précédents. Ainsi on trouve que la concentration de saturant dans les étapes de saturation et régénération, à la sortie du N^{ème} mélangeur dans le n^{ème} cycle, est donnée par :

$$\begin{aligned} \text{saturation : } C_{Nn}^S &= C_0 \left[1 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \right)^{N-i} \frac{1}{(N-i)!} \exp \frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \right] \\ &+ \exp - \frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \sum_{i=1}^N \left(\frac{t-t_{n-1,R}}{\tau} \right)^{N-i} \frac{1}{(N-i)!} C_{i,n-1}^{Rt_{n-1,R}} \\ \text{régénération : } C_{Nn}^R &= \exp - \frac{t-t_{ns}}{\tau} \sum_{i=1}^N \left(\frac{t-t_{ns}}{\tau} \right)^{N-i} \frac{1}{(N-i)!} C_{i,n}^{st_{ns}} \end{aligned}$$

En outre, on vérifie certaines hypothèses faites à propos du régime cyclique par DODDS et TONDEUR.

d.1 - L'élaboration d'un modèle valable dans le cas de l'échange d'ions accompagné de neutralisation (isotherme irréversible) dont l'originalité réside dans le fait de tenir compte de trois paramètres : dans la première partie du front les mécanismes qui contrôlent sont la dispersion axiale et le transfert dans le film et dans la partie finale la dispersion axiale et la diffusion interne. Ceci est étayé par des tests d'interruption et par le fait que l'on peut considérer les résistances de transfert dans le film et dans la particule comme une association en série ; il y aura deux régions où l'une sera négligeable par rapport à l'autre. Les paramètres sans dimensions du modèle sont le nombre de Pe (dispersion axiale), δ (diffusion interne) et β (diffusion externe, λ est lié seulement à β) et la solution s'exprime par :

$$F(\theta^*) = \frac{\lambda \delta}{\beta(\lambda + \delta)} \exp \lambda Pe (\theta^* - \theta_1^*) \quad F \leq F_1$$

$$F(\theta^*) = 1 + A \exp - Pe (\theta^* - \theta_1^*) + B \exp - \delta Pe (\theta^* - \theta_1^*) \quad F \geq F_1$$

où A et B sont fonctions de β et δ et F_1 correspond en passage d'un régime à l'autre.

d.2 - Pour tester ce modèle on a déterminé expérimentalement le nombre de Peclet, par des expériences avec un traceur adsorbable. Le modèle utilisé tient compte de la dispersion axiale et de l'équilibre à l'interface liquide-solide, linéaire et instantané. La solution de ce modèle a été ramenée à celle du modèle Piston diffusionnel, par l'introduction d'une variable - le temps stoechiométrique, et de ce fait on l'a appelé MODELE PISTON DIFFUSIONNEL MODIFIÉ.

e - Le fait que la concentration à l'interface reste nulle pendant une partie de l'opération d'échange accompagné de neutralisation nous a conduit à trouver la solution du régime transitoire du réacteur tubulaire avec dispersion axiale et réaction irréversible du 1er ordre.

f - Les expériences conduites sur une colonne anionique, nous ont permis d'analyser l'influence de divers paramètres : concentration et rapport $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ dans l'alimentation sur la capacité utile de la colonne. On présente des exemples de calcul de la capacité utile à partir des relations proposées par DODDS et TONDEUR et des courbes expérimentales $F_S = f(\tau_S)$ et $F_R = g(\tau_R)$. Ces calculs sont en accord avec les résultats expérimentaux.

En outre on a mis en évidence l'existence d'inversions dans le système ternaire $\text{Cl}^-/\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ce qui constitue un des premiers exemples expérimentaux. Dans chaque domaine les règles énoncées par TONDEUR pour les systèmes ordonnés restent valables ; en outre il y a une analogie remarquable entre l'évolution des domaines d'inversions avec la concentration totale et par exemple celle des domaines de miscibilité avec la température en extraction liquide-liquide.

Enfin la revue des modèles élaborés suivant une classification originale qui tient compte des facteurs d'ordre cinétique physique et chimique qui régissent le comportement des colonnes, permet de regrouper les modèles autour de deux noyaux : le modèle de Thomas et celui de Rosen. En plus il est simple à partir de cette revue d'élargir son application à d'autres opérations ; ainsi en filtration en lit épais on trouve des solutions (comme celle de STEIN (1940) connues depuis longtemps en adsorption (solution de Bohart et Adams - 1925) et la relation

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

en filtration en lit épais est l'équivalent d'un résultat fondamental en échange d'ions $x=y$. Ceci est vrai dans le cas d'un front stable et on peut tracer l'analogie avec une "isotherme irréversible" pour les problèmes de filtration en lit épais et justifier, par conséquent la relation

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

On peut en conclusion dire que ce travail, outre les problèmes originaux résolus, contient des éléments importants pour une vision globale des différentes opérations de percolation.

FIGURES

CHAPITRE 2

ETUDE CINETIQUE DU PROCESSUS D'ECHANGE D'IONS ACCOMPAGNE

DE NEUTRALISATION EN REACTEUR FERME AGITE

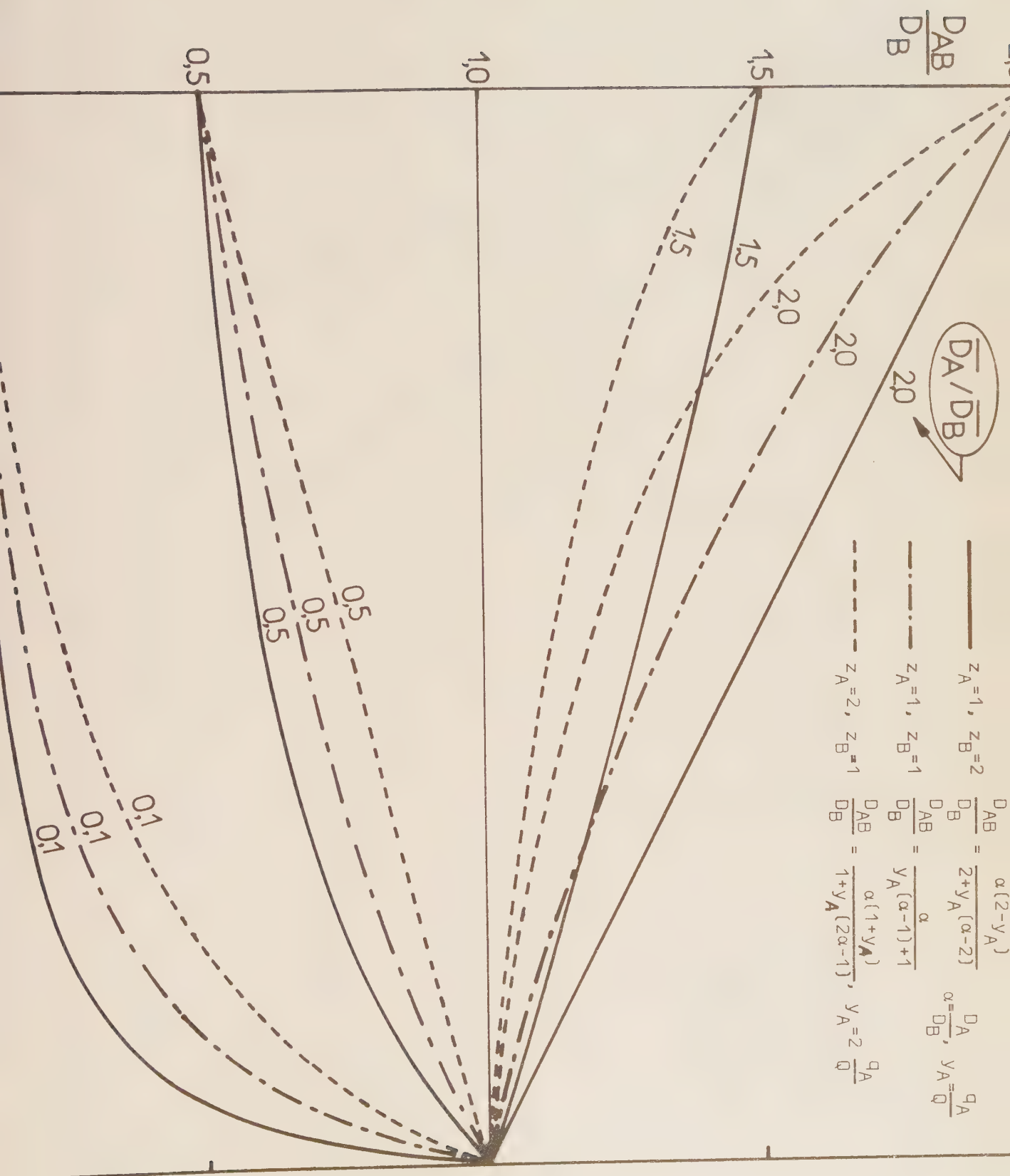


Figure 1

Variation du coefficient d'interdiffusion avec la concentration dans le solide et les valences des ions échangeables.

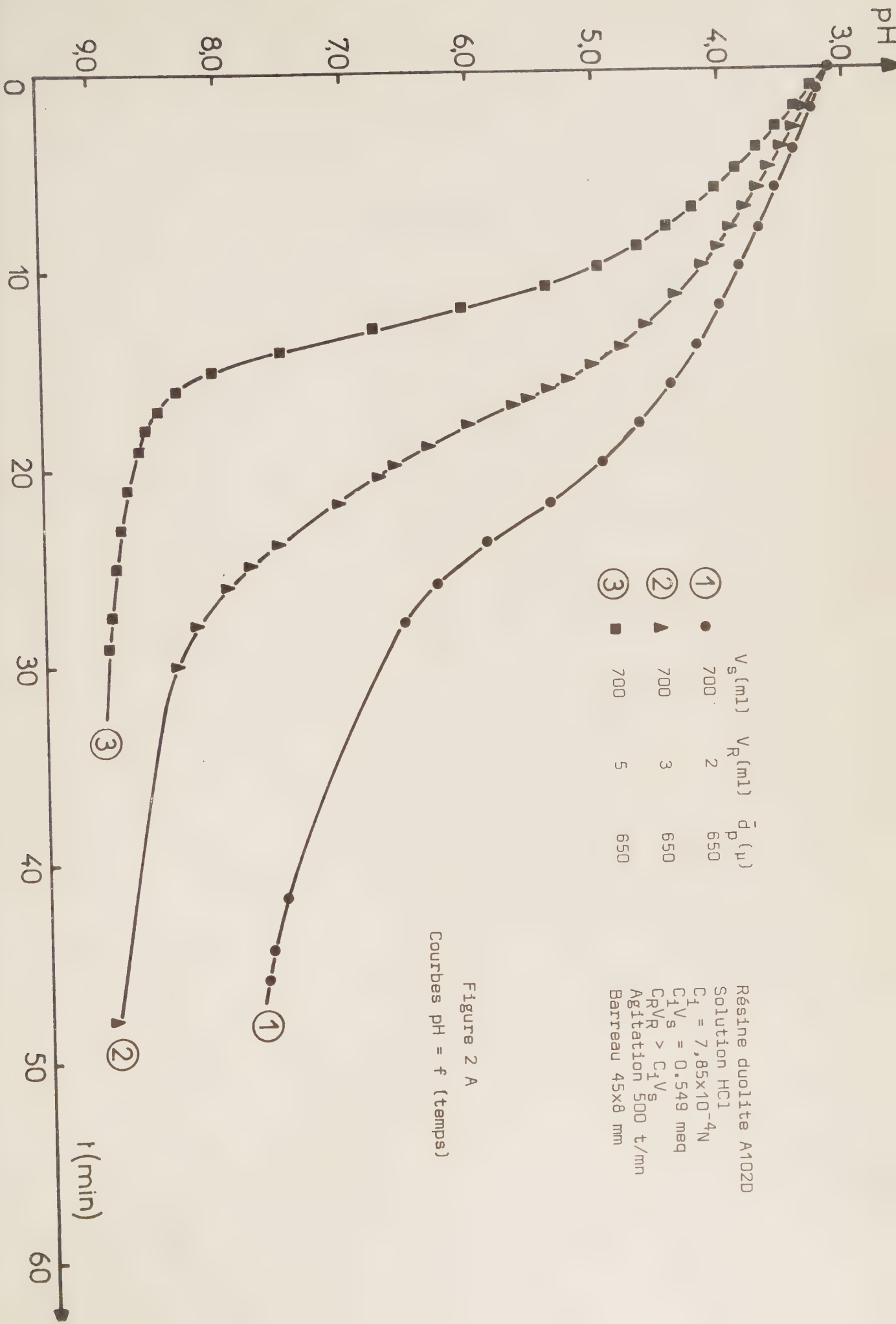


Figure 2 A
 Courbes pH = f (temps)

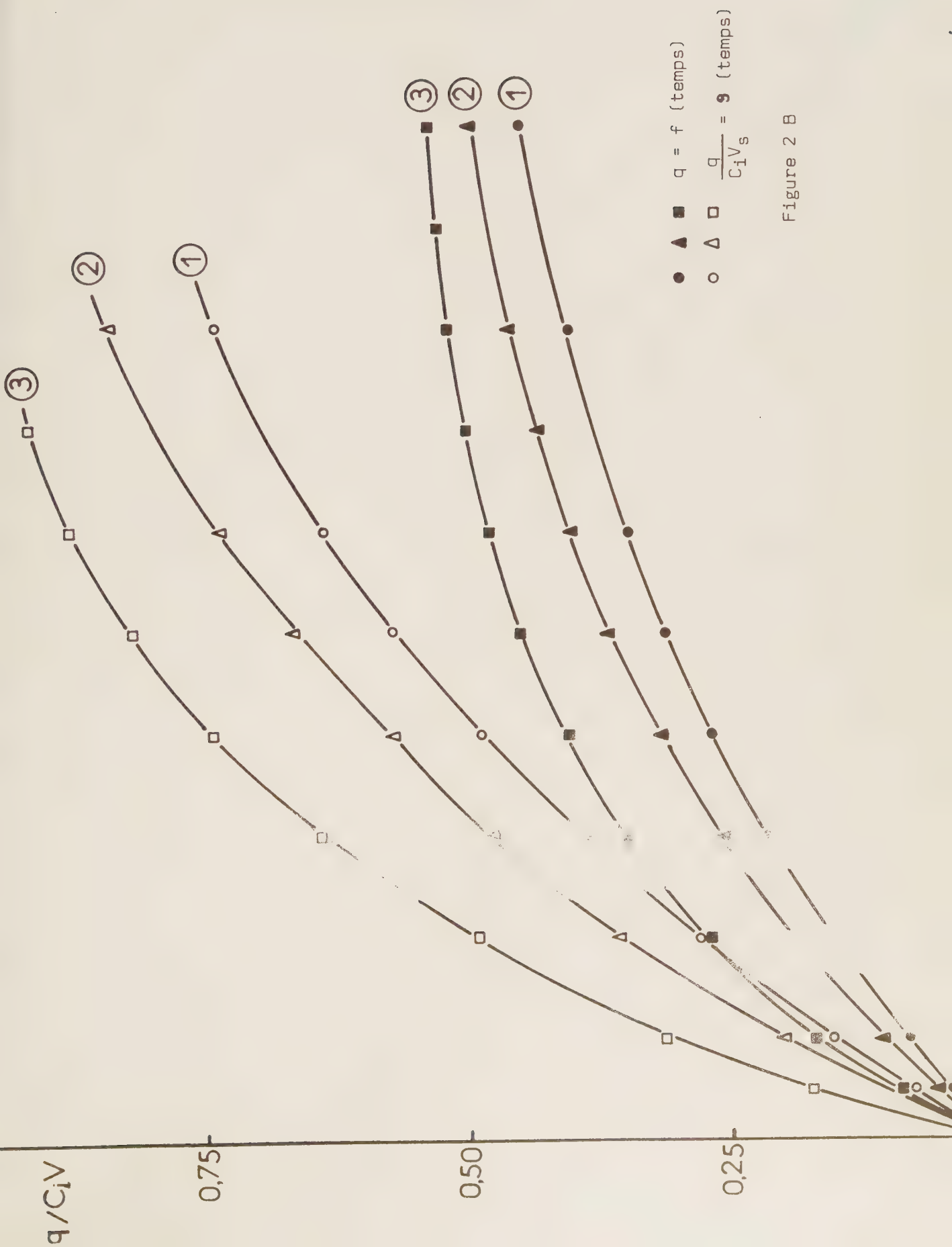
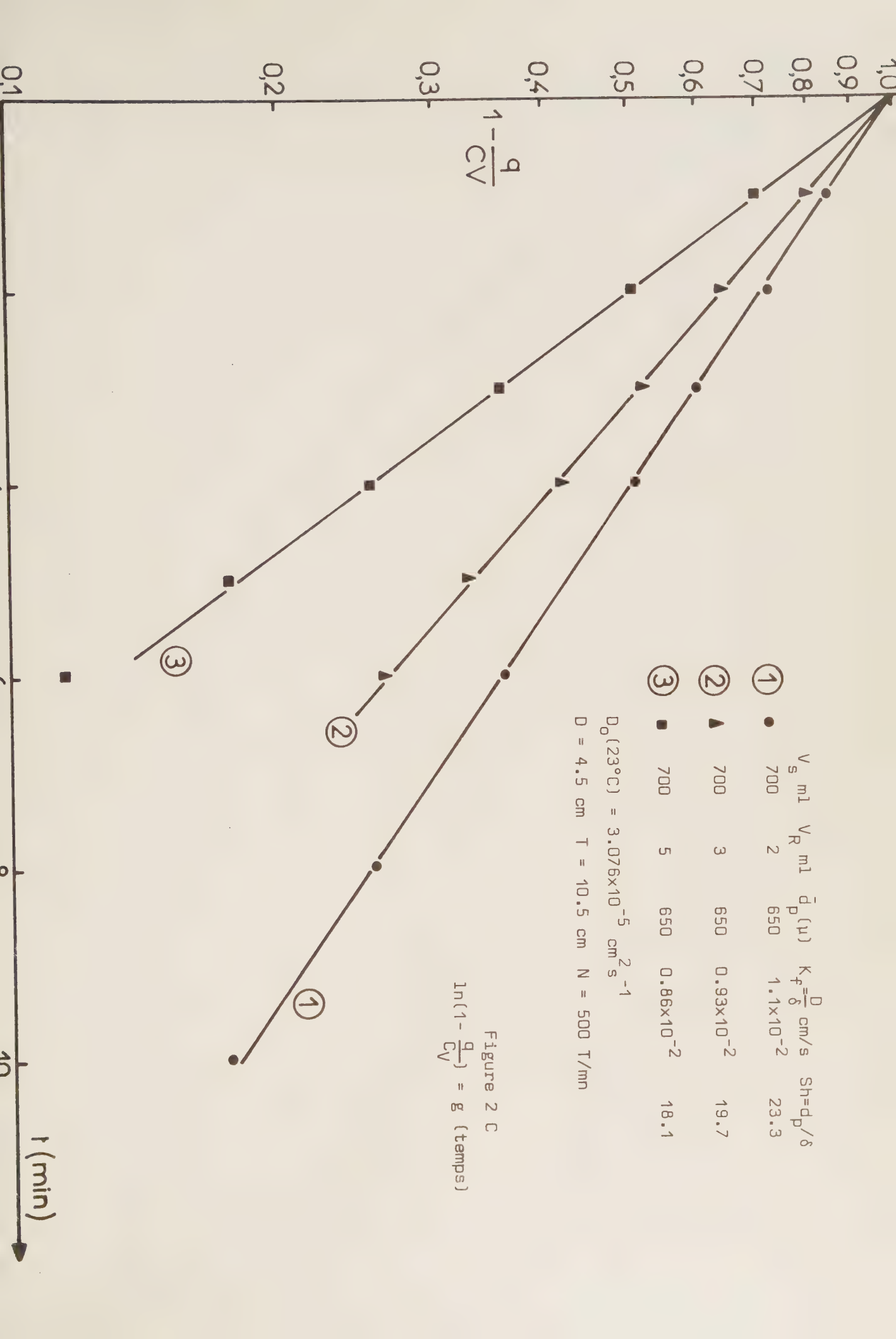
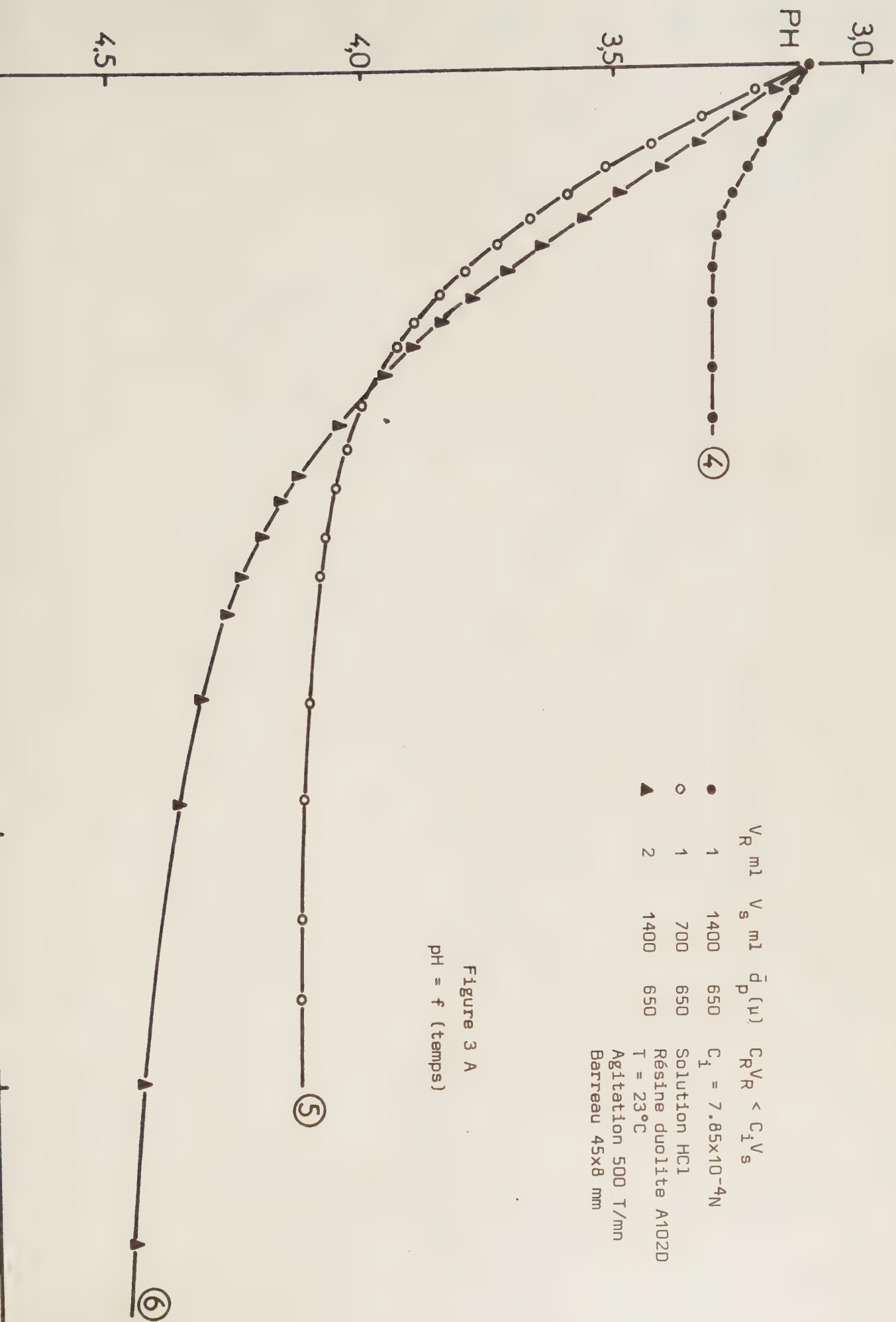
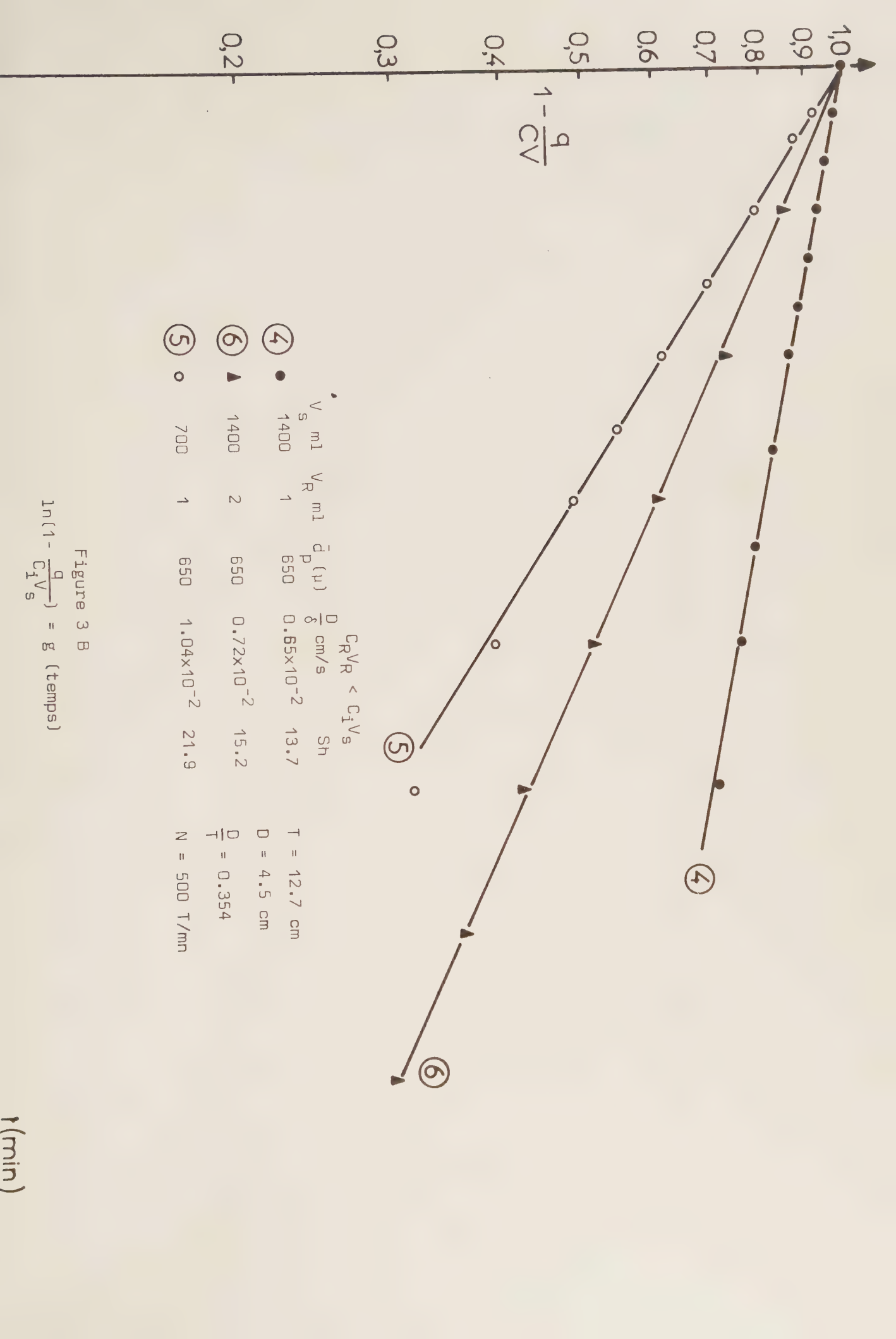


Figure 2 B







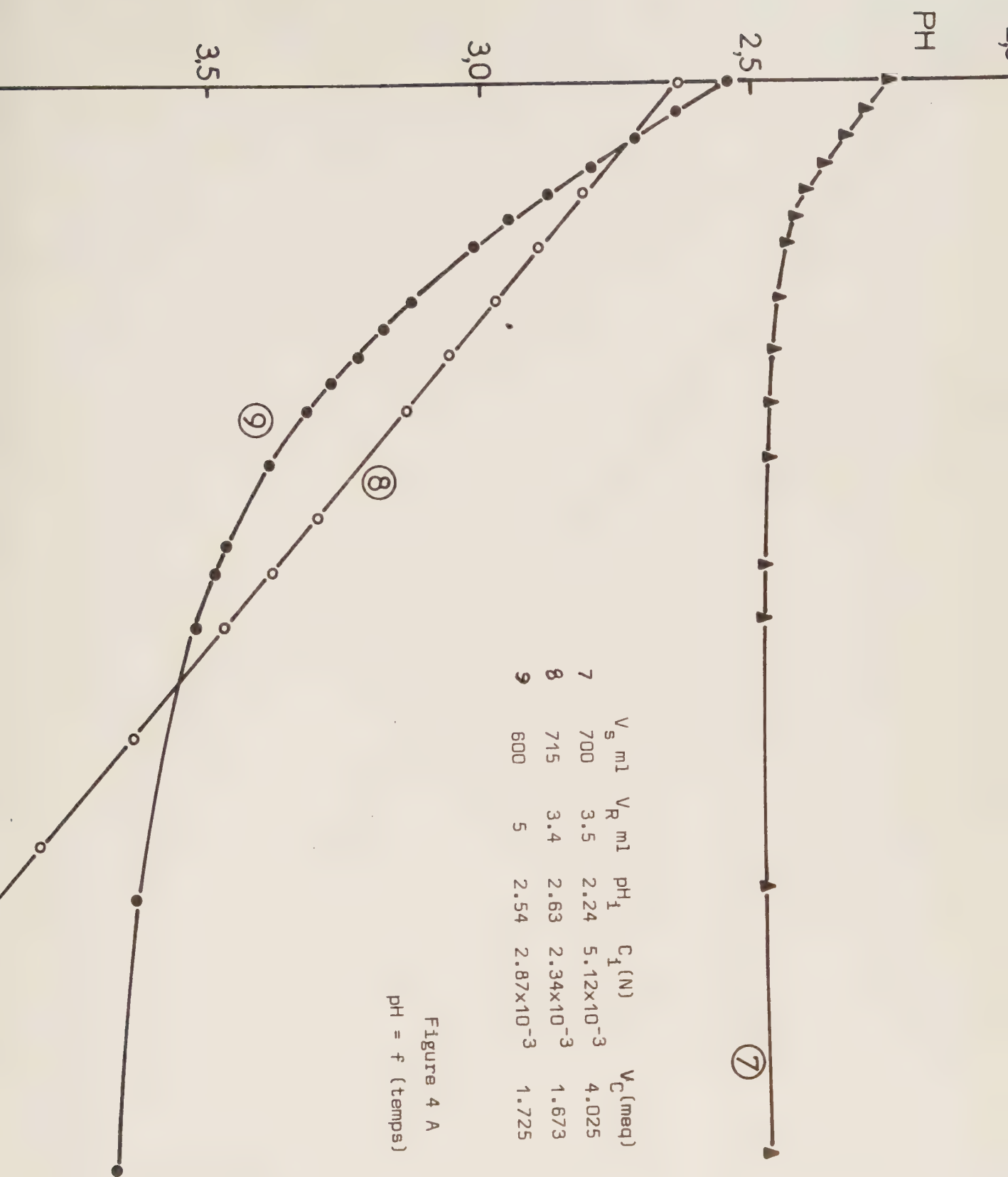
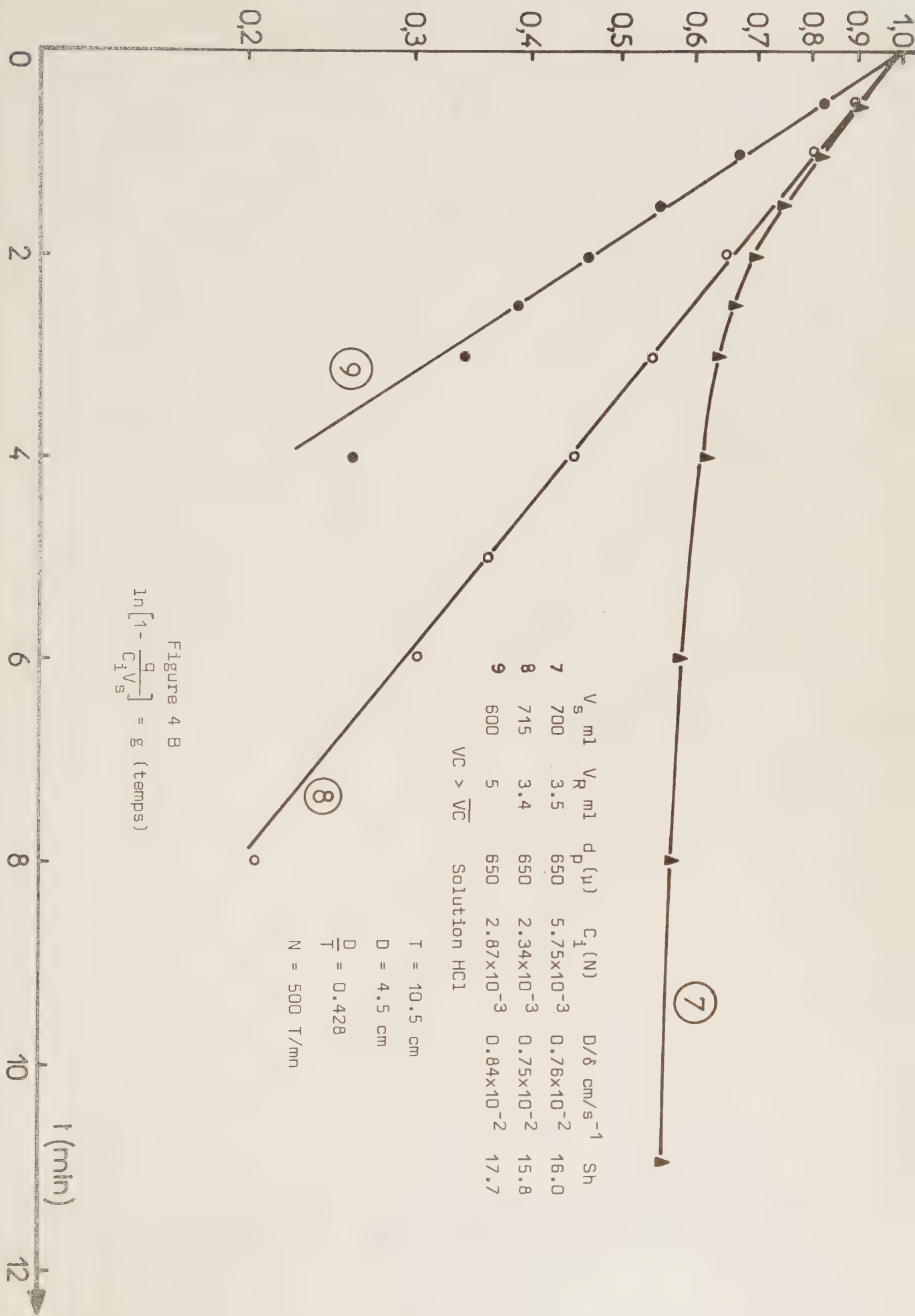


Figure 4 A
pH = f (temps)

$V_{sC_1} > q$
 $\bar{d}_p = 650 \mu$
 $590 < d_p < 710$



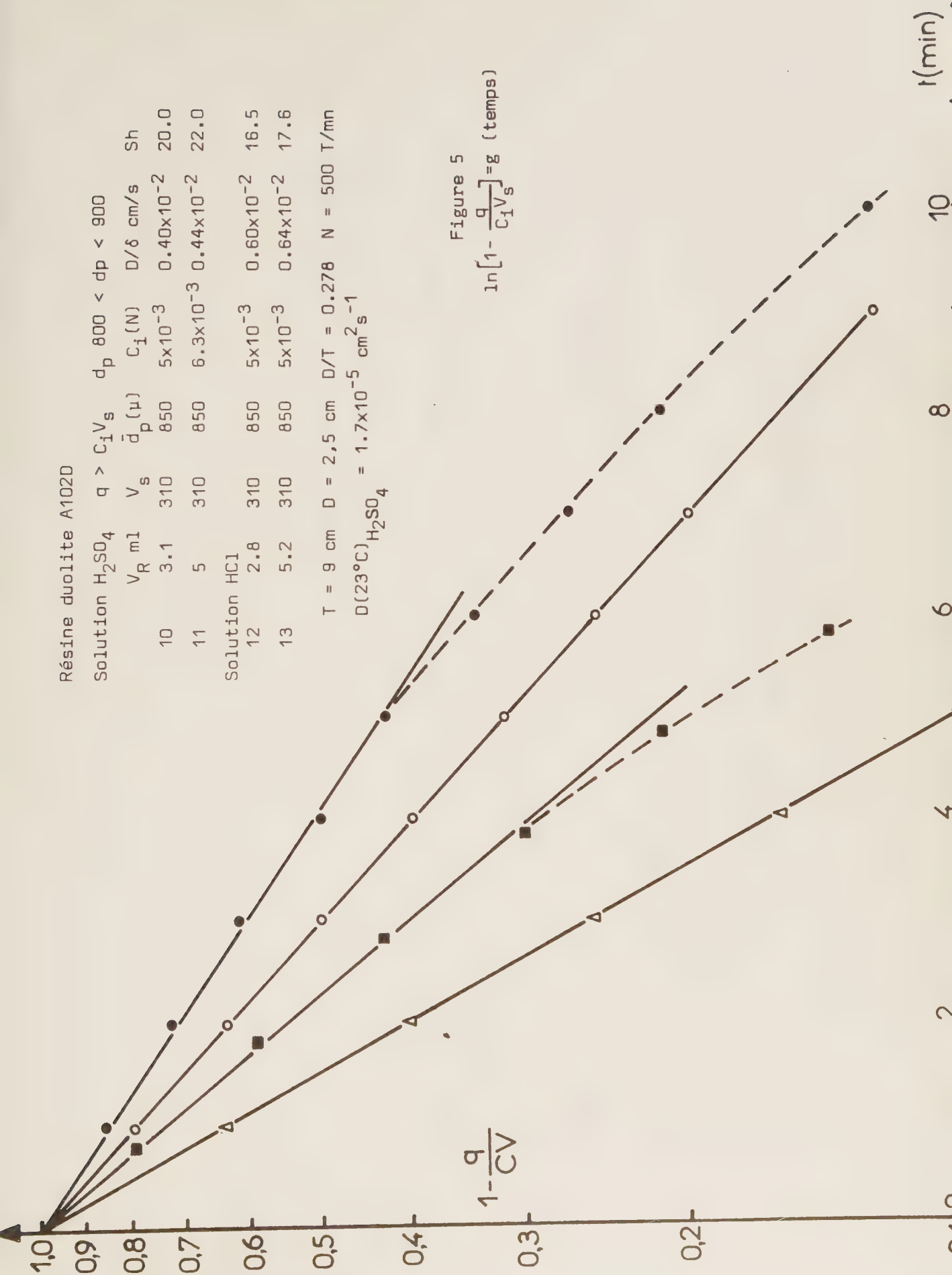
Résine duolite A102D

Solution H_2SO_4	V_R ml	V_s	$\bar{d}_p (\mu)$	$C_i(N)$	D/δ cm/s	Sh
10	3.1	310	850	5×10^{-3}	0.40×10^{-2}	20.0
11	5	310	850	6.3×10^{-3}	0.44×10^{-2}	22.0
Solution HCl						
12	2.8	310	850	5×10^{-3}	0.60×10^{-2}	16.5
13	5.2	310	850	5×10^{-3}	0.64×10^{-2}	17.6

$T = 9 \text{ cm}$ $D = 2,5 \text{ cm}$ $D/T = 0.278$ $N = 500 \text{ T/mn}$
 $D(23^\circ C)_{H_2SO_4} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Figure 5

$$\ln \left[1 - \frac{q}{C_i V_s} \right] = g \text{ (temps)}$$



	D	T	D/T	V _s ml	V _R ml	C _i (N)	k _f × 10 ² cm/s	Sh
14	4.5 cm	10.5 cm	0.428	500	2.6	1.41 × 10 ⁻²	0.89	13.0
15	2.5 cm	10.5 cm	0.238	250	1.55	1.155 × 10 ⁻²	0.46	6.72

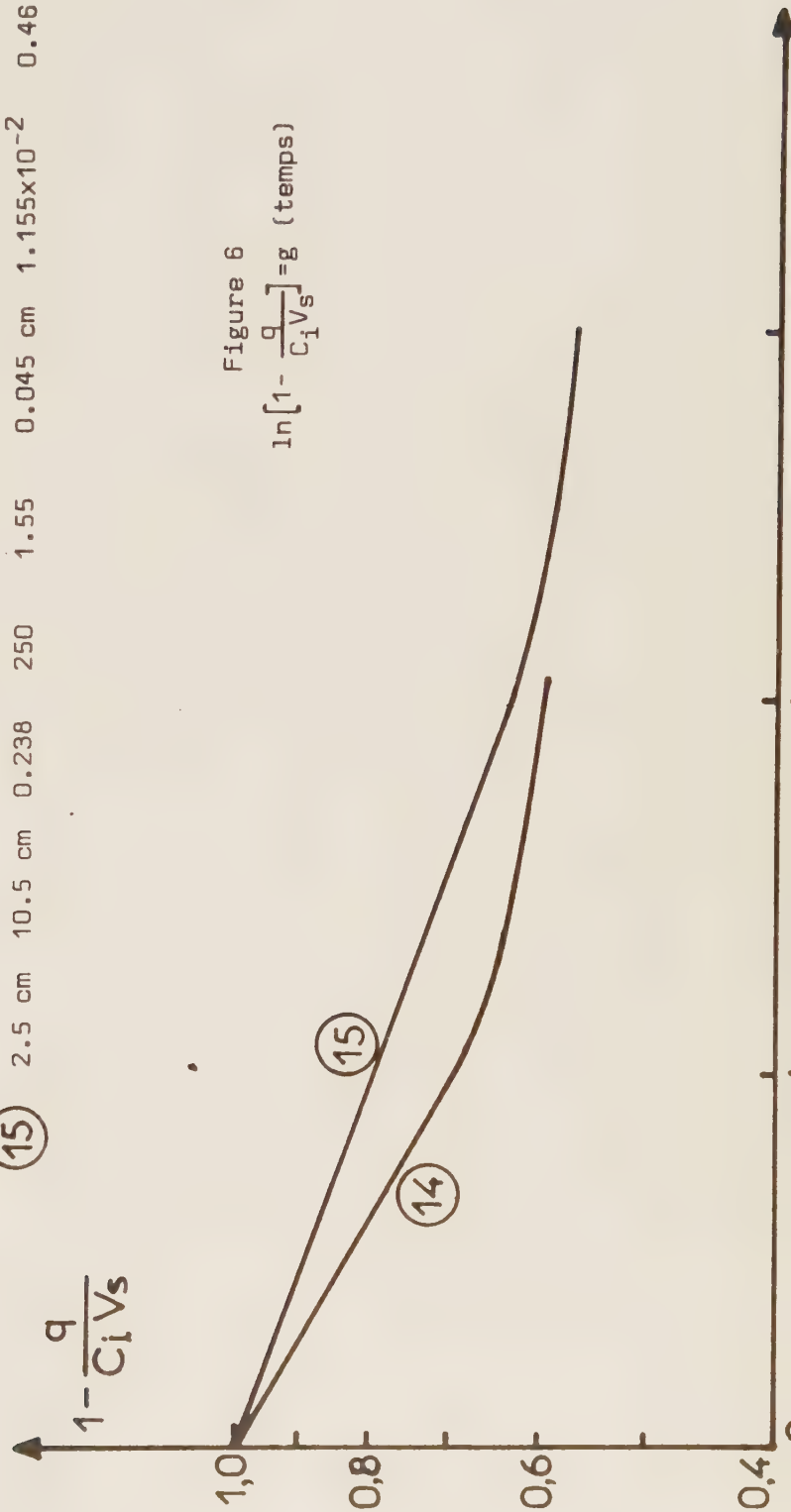


Figure 6
 $\ln\left[1 - \frac{q}{C_i V_s}\right] = g \text{ (temps)}$

Figure 7
 Variation du coefficient de diffusion
 en fonction de la concentration.



CHAPITRE 3

ETUDE DE L'ECHANGE D'IONS EN REACTEUR AGITE OUVERT

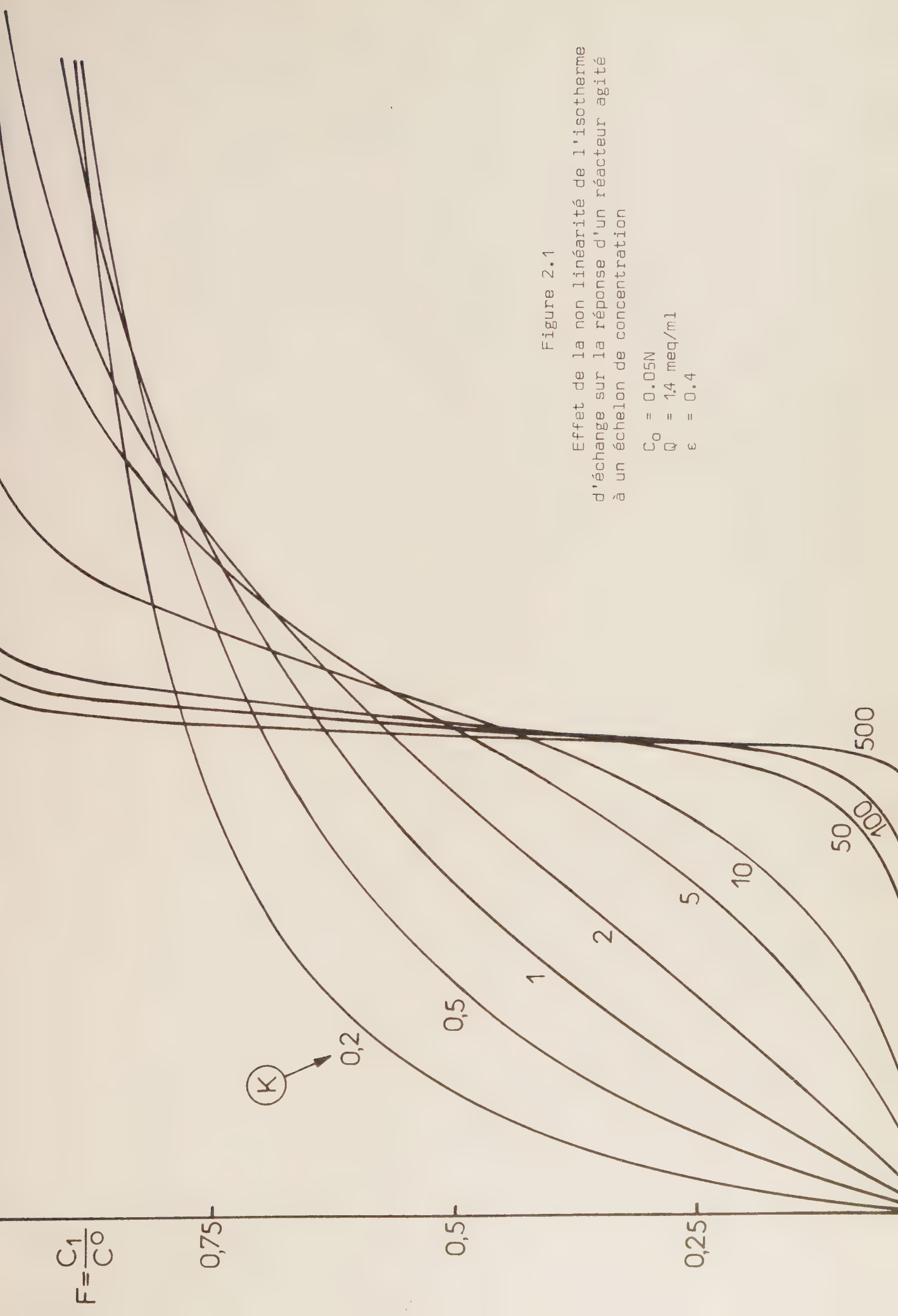


Figure 2.1

Effet de la non linéarité de l'isotherme
d'échange sur la réponse d'un réacteur agité
à un échelon de concentration

$C_0 = 0.05N$
 $Q = 1.4 \text{ meq/ml}$
 $\epsilon = 0.4$

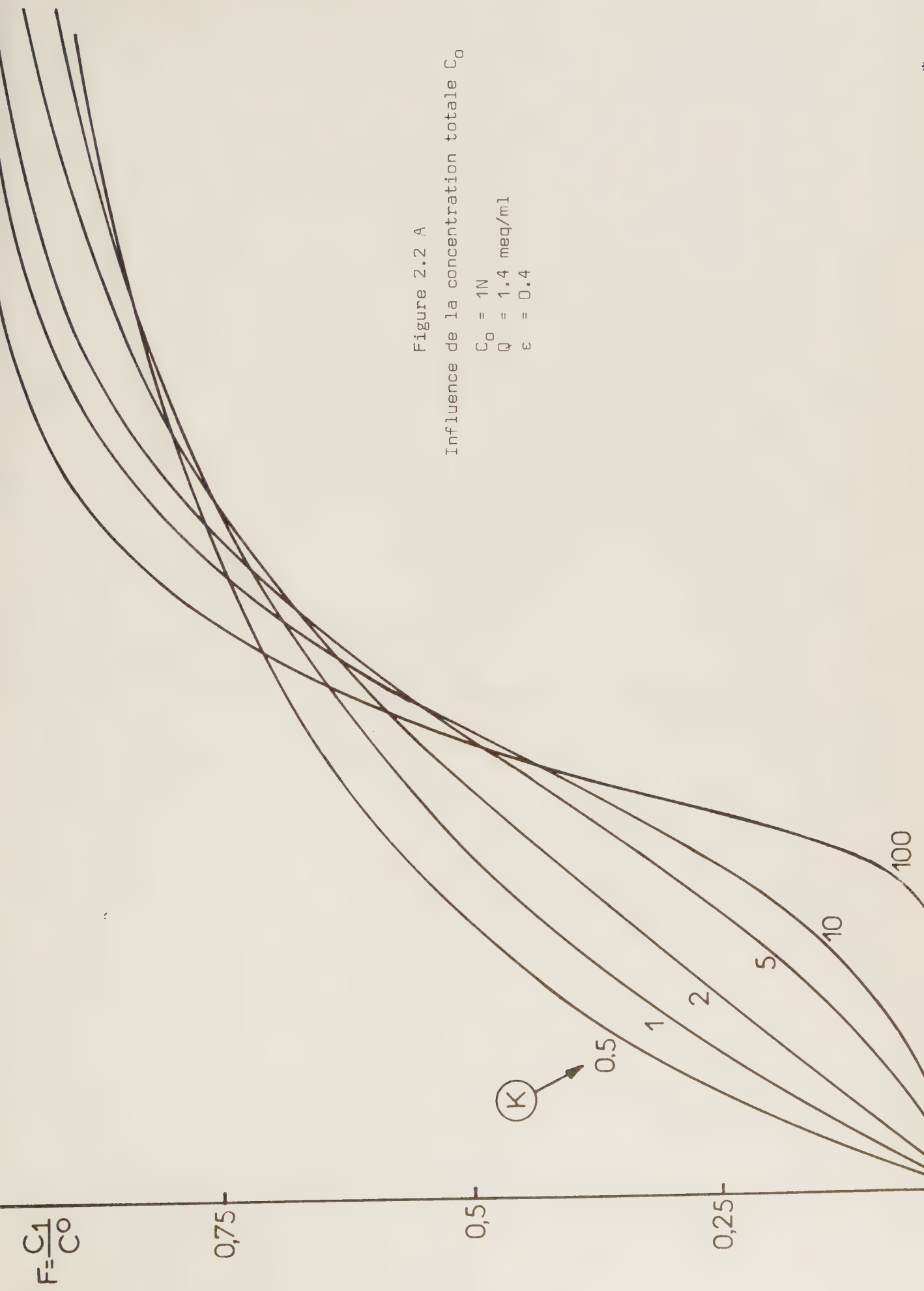


Figure 2.2 A

Influence de la concentration totale C_0

$$C_0 = 1N$$

$$Q = 1.4 \text{ meq/ml}$$

$$\epsilon = 0.4$$

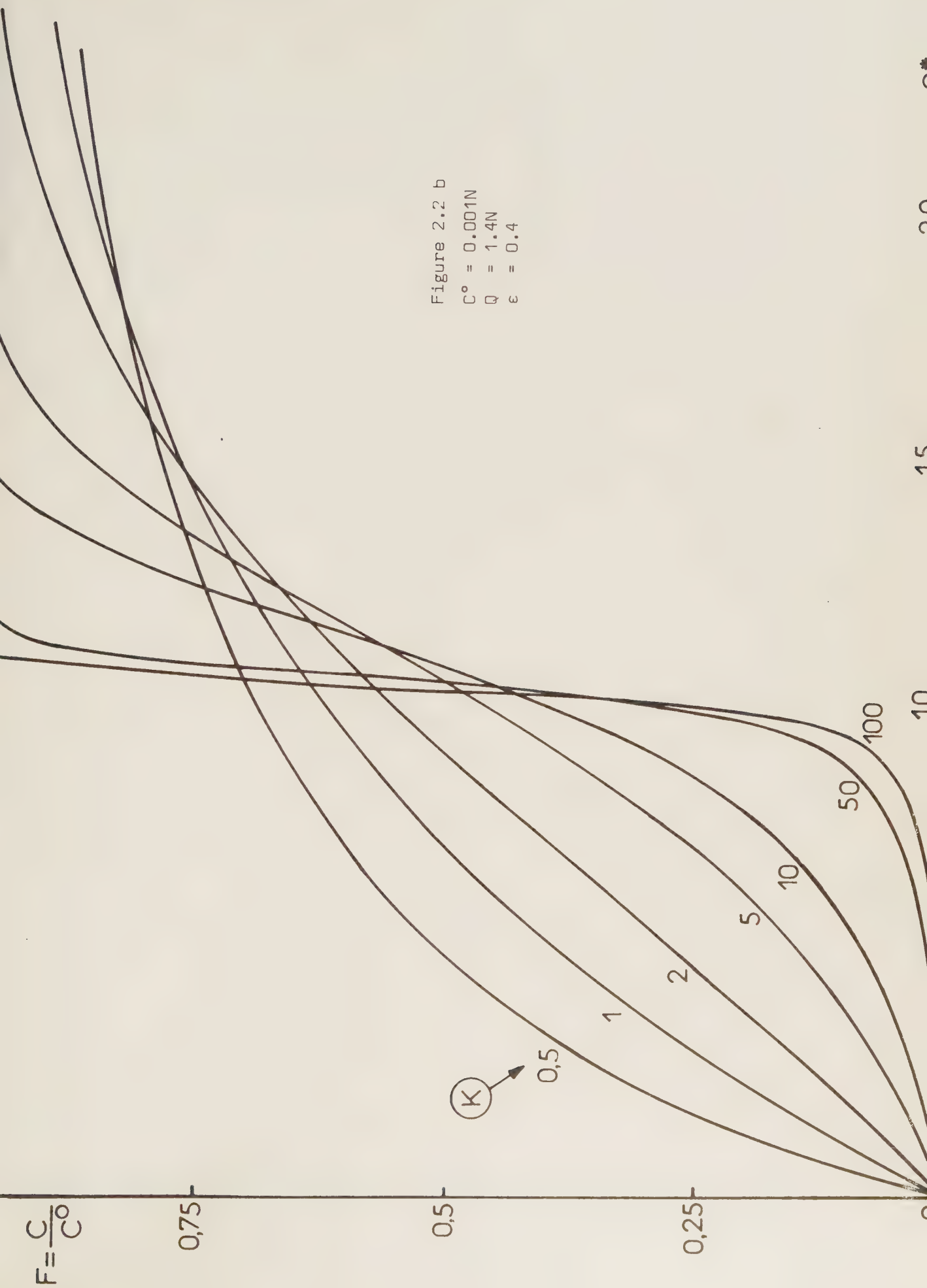


Figure 2.2 b

$C^0 = 0.001N$

$Q = 1.4N$

$\varepsilon = 0.4$

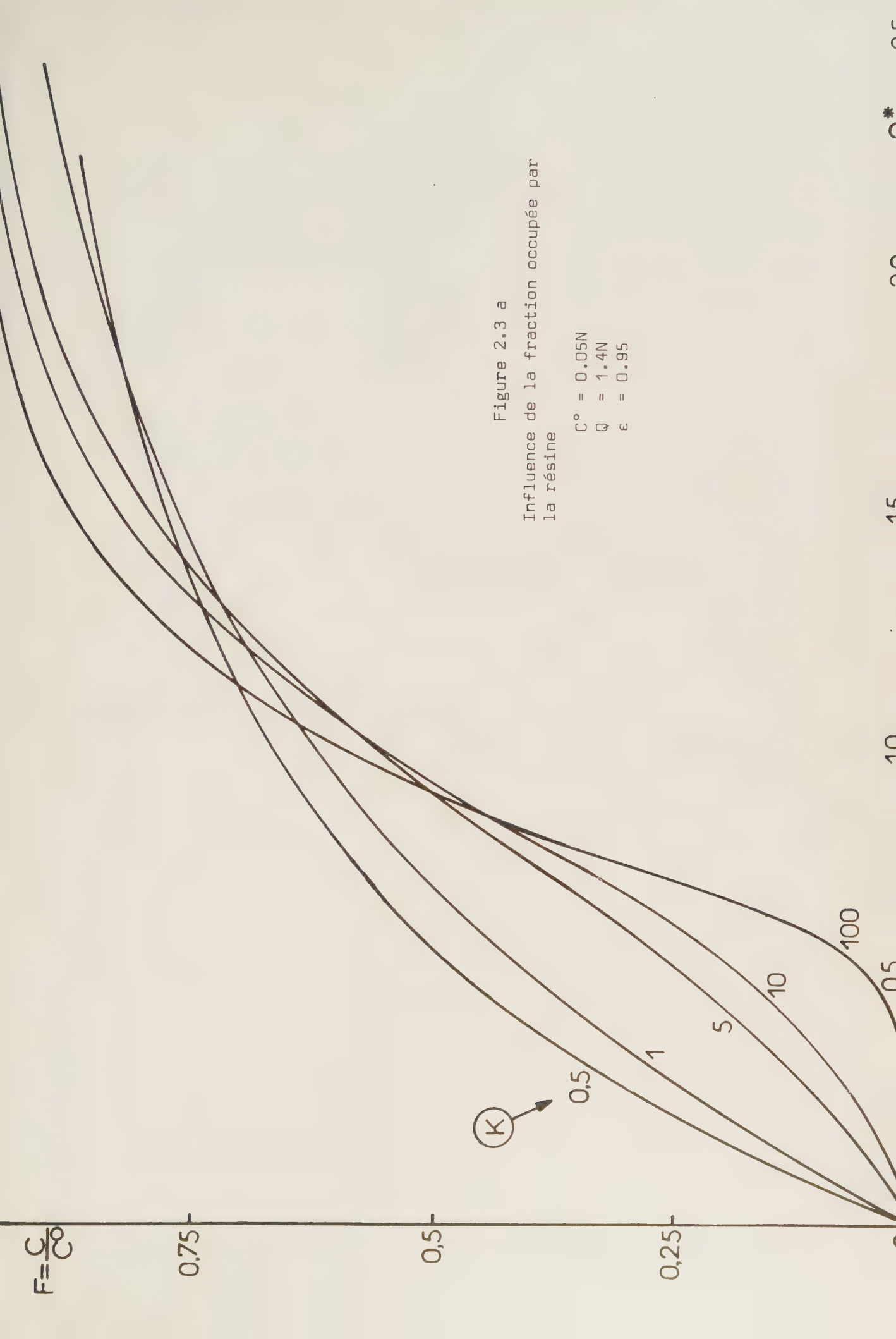




Figure 2.3 b

$C^0 = 0.05N$

$Q = 1.4N$

$\varepsilon = 0.05$

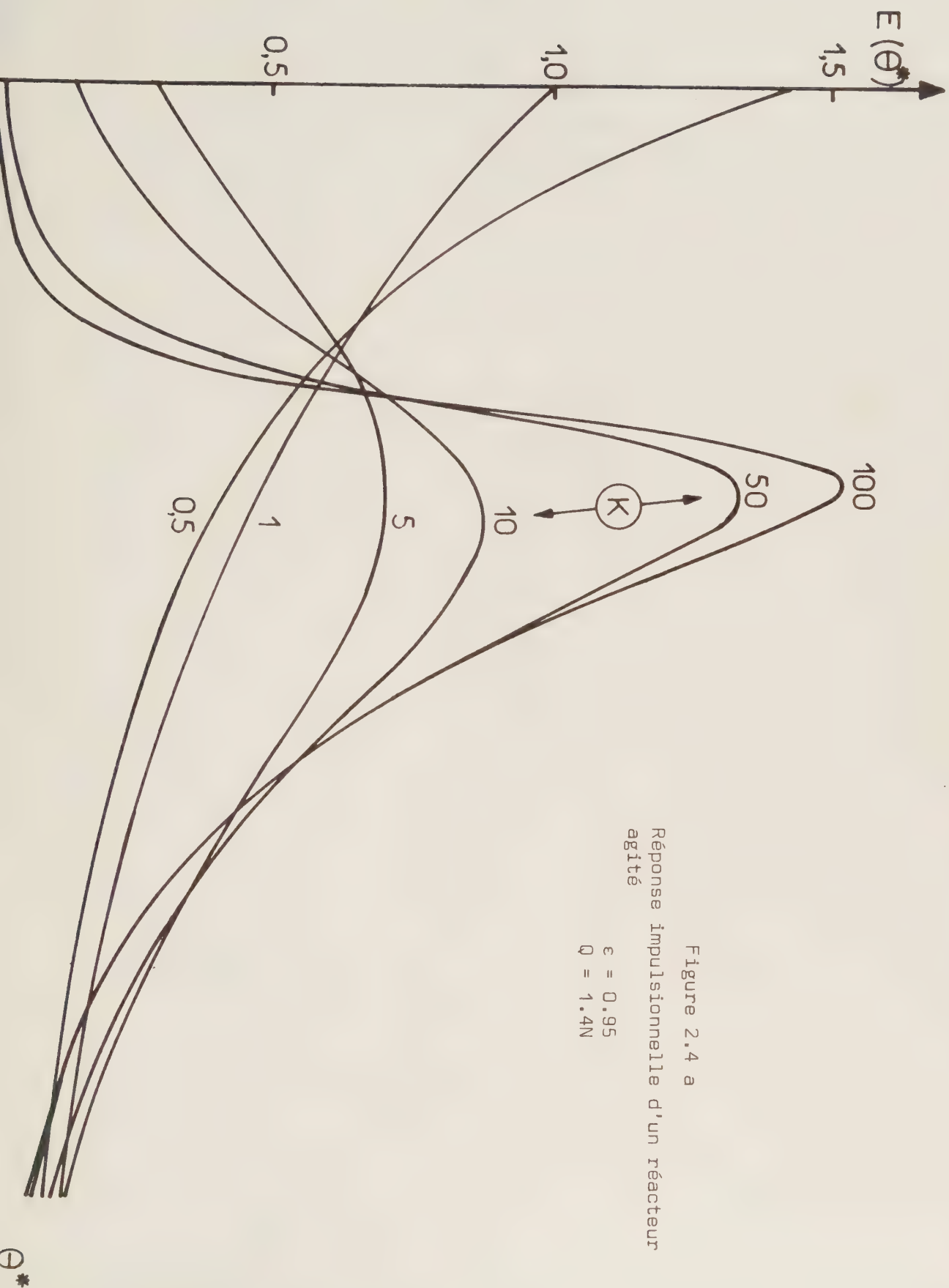


Figure 2.4 a
Réponse impulsionnelle d'un réacteur agité

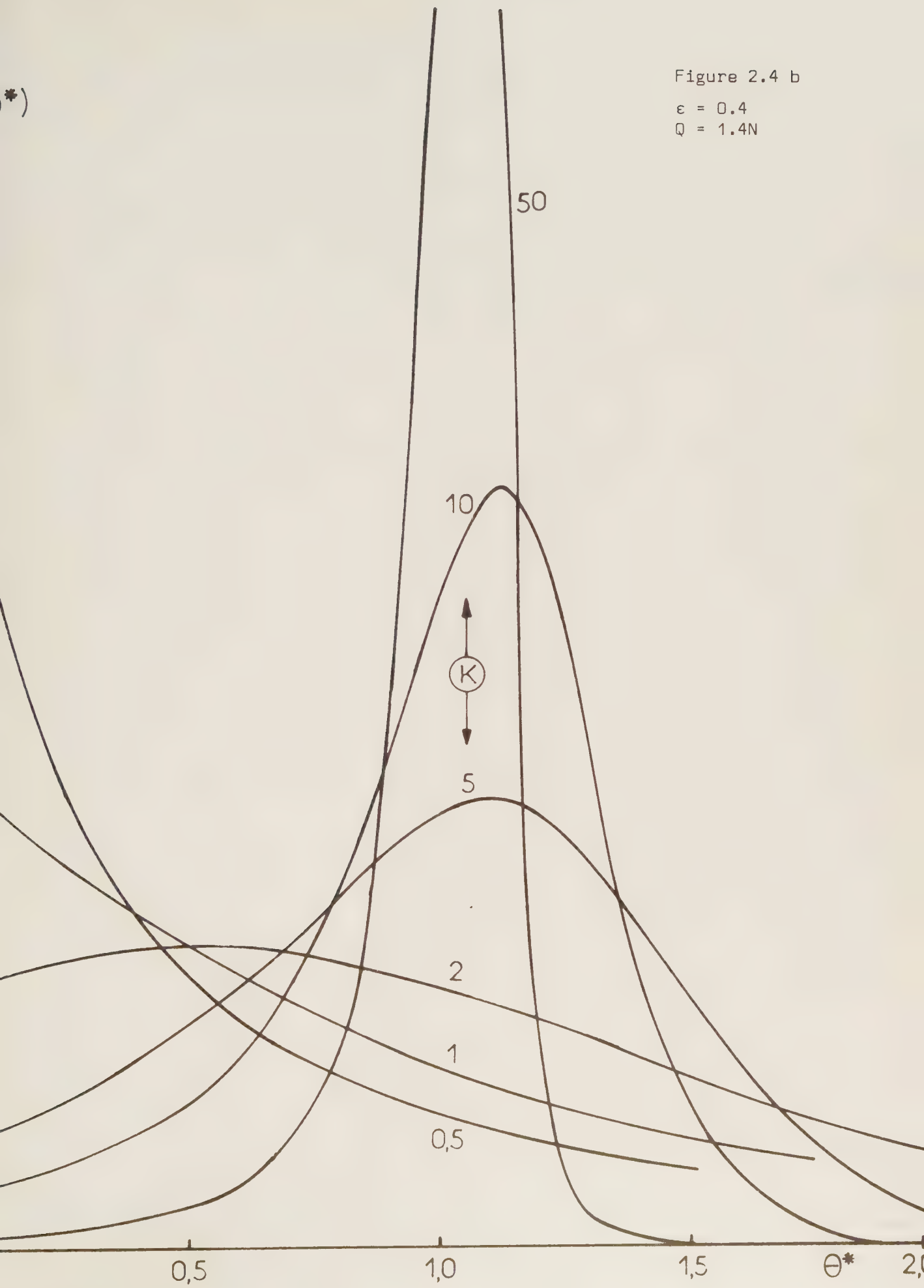
$$\epsilon = 0.95$$

$$Q = 1.4N$$

*)

Figure 2.4 b

$\epsilon = 0.4$
 $Q = 1.4N$



$\theta^*)$

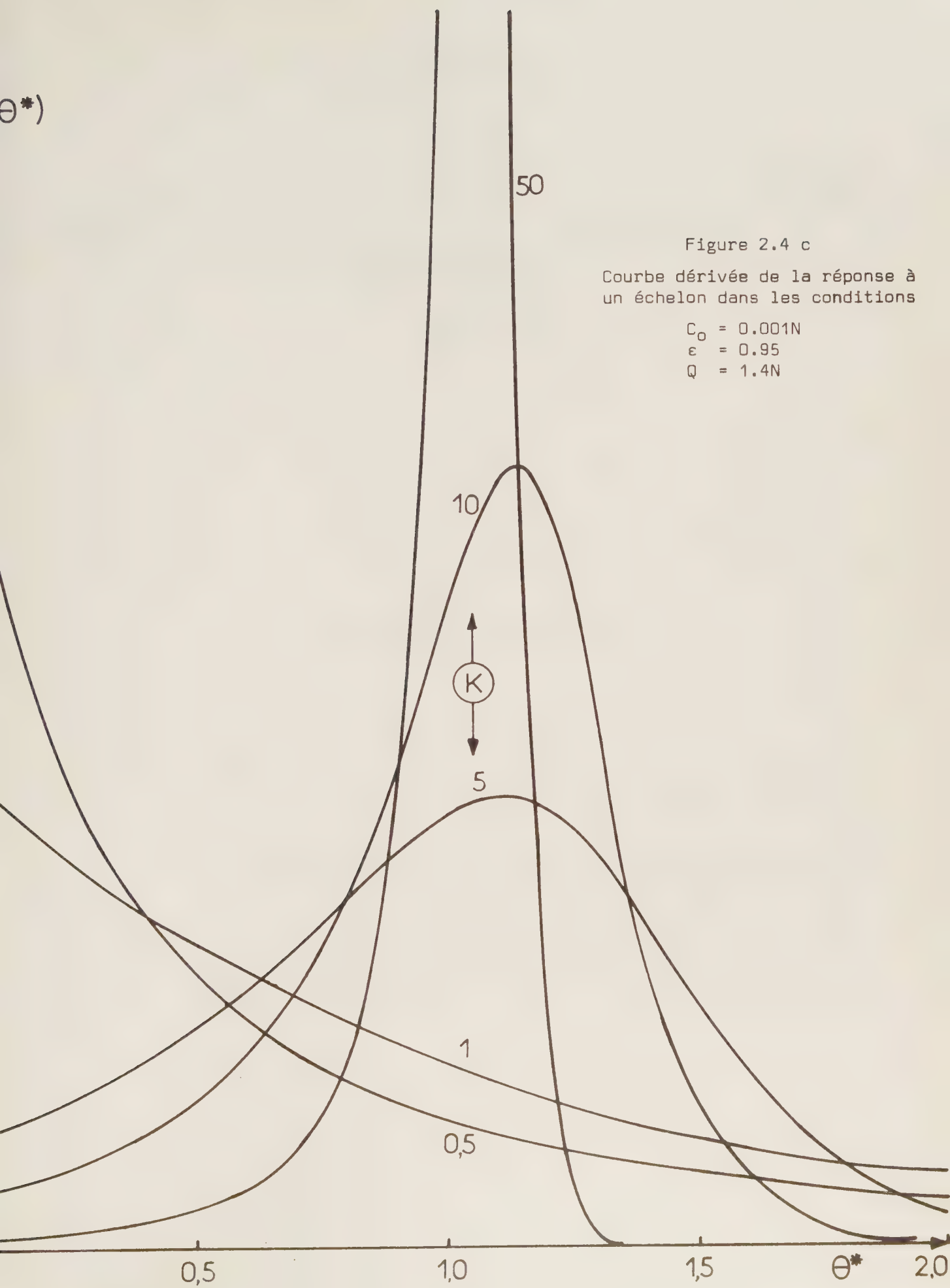


Figure 2.4 c
Courbe dérivée de la réponse à
un échelon dans les conditions

$$C_0 = 0.001N$$

$$\epsilon = 0.95$$

$$Q = 1.4N$$

Figure 3.1
Montage expérimental

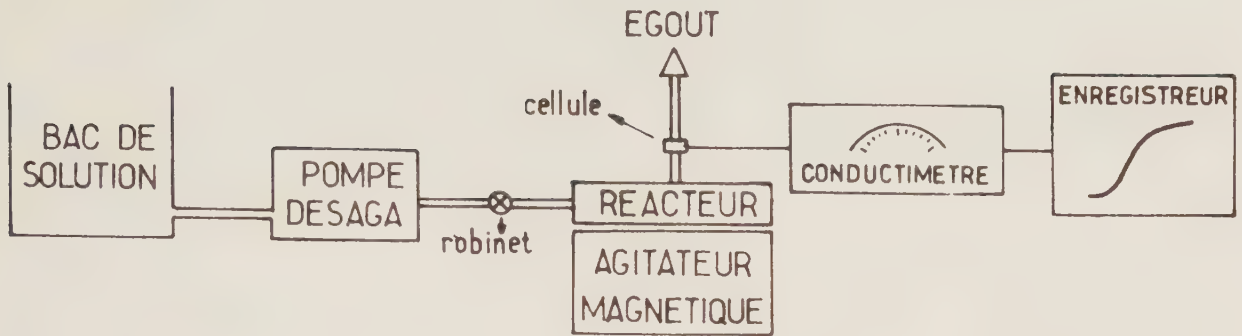
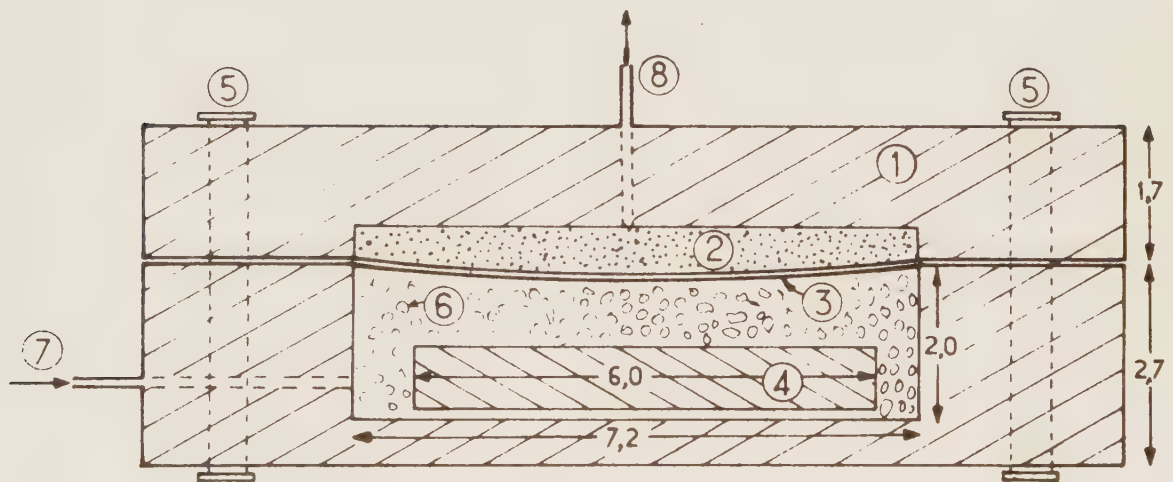


Figure 3.1'
Détail du réacteur agité ouvert
(cotes en cm)



- ① corps du réacteur en plexiglass
- ② verre fritté
- ③ membrane millipore
- ④ barreau aimanté
- ⑤ vis
- ⑥ résine
- ⑦ entrée
- ⑧ sortie vers la cellule de conductimétrie

Figure 3.2

Test du réacteur parfaitement agité

quantité injectée = 0.046 meq

débit = 132 ml/min

volume du réacteur $\approx$ 79 ml

déroulement du papier = 6 mm/mn

$$-1/\text{pente} = \tau = \frac{17}{0.6(5.25-0.54)} = 6.01 \text{ mn}$$

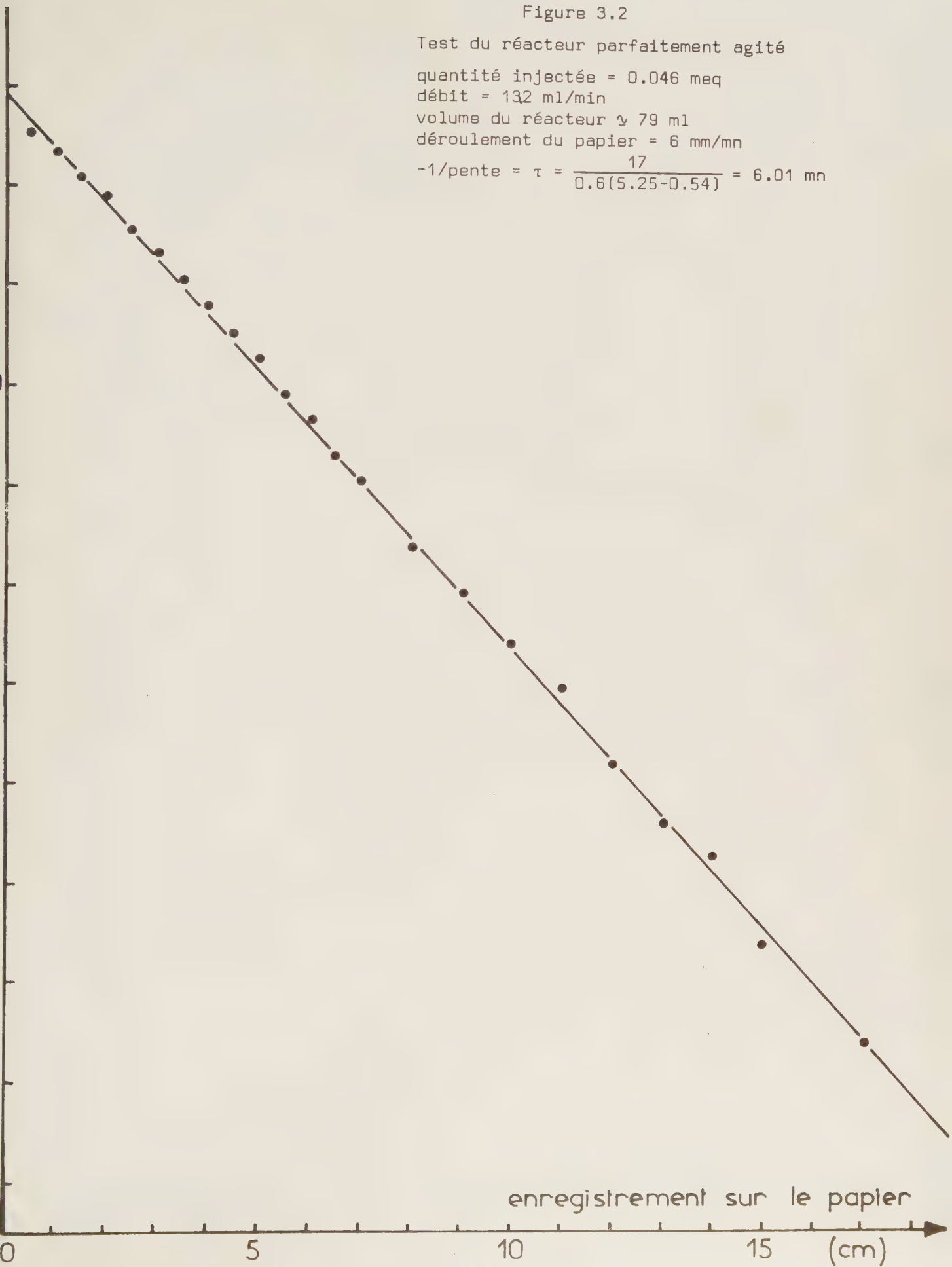


Figure 3.3

Réponses théorique et expérimentale
du réacteur agité à un échelon de concen-
tration

$V_{\text{réacteur}} = 79 \text{ ml}$

$V_{\text{résine}} = 21 \text{ ml}$

Débit = 13.44 ml/mn

$C_{\text{HCl}} = 0.01\text{N}$

$t_{\text{st}} = 205.4 \text{ mn}$

○ points expérimentaux

▲ points calculés $k=500$

$F = \frac{C}{C_0}$

0,75

0,5

0,25

0

0,8

0,9

1,0

1,1

Θ^*

1,2

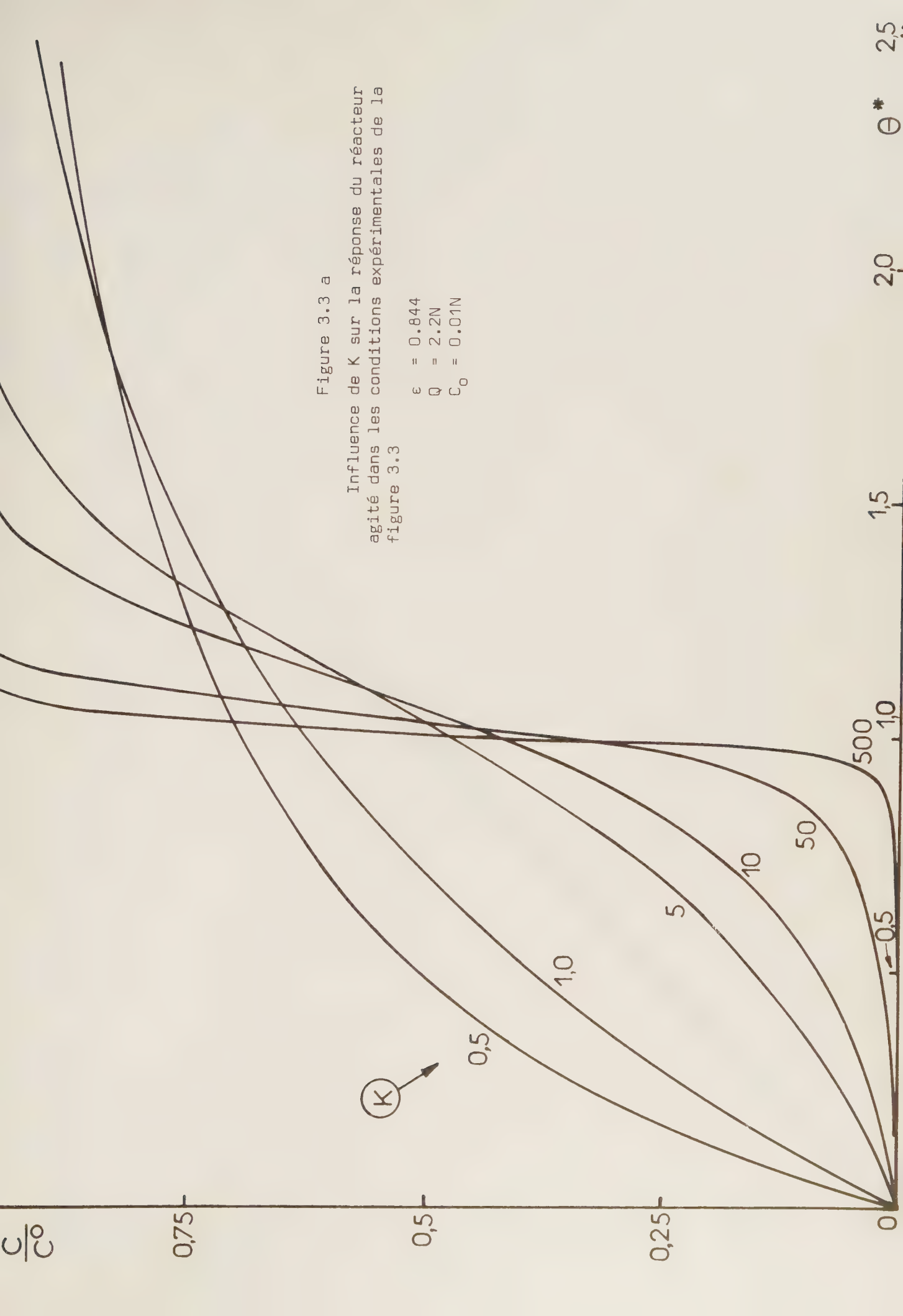


Figure 3.3 a

Influence de K sur la réponse du réacteur
agité dans les conditions expérimentales de la
figure 3.3

$$\varepsilon = 0.844$$

$$Q = 2.2N$$

$$C_0 = 0.01N$$

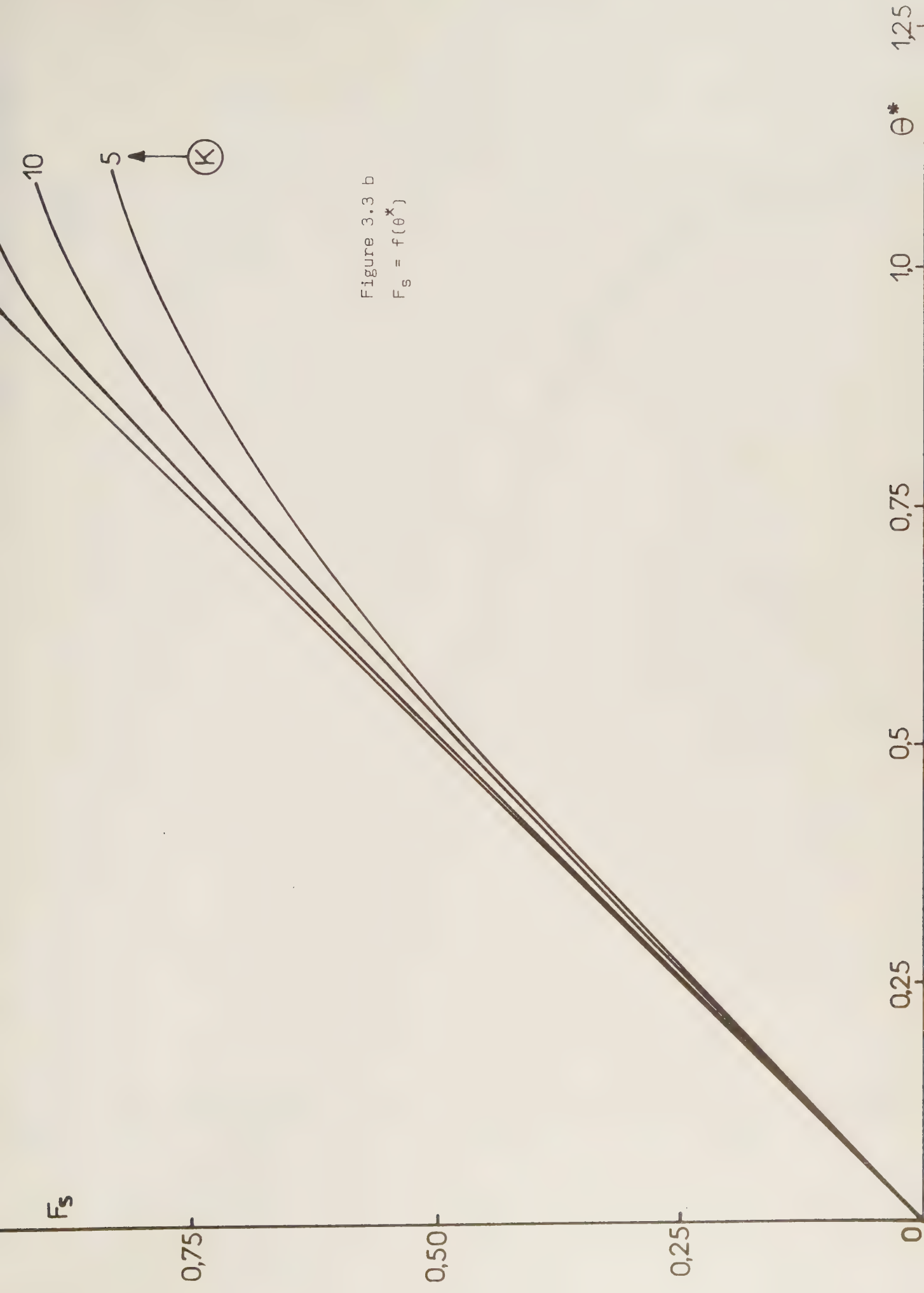


Figure 3.3 b
 $F_s = f(\theta^*)$



Figure 3.4

o points expérimentaux
 ▲ points calculés $k=500$

débit = 13.6 ml/mn

$t_{st} = 61$ mn

$C_0 = 0.01N$

volume apparent de résine =
 6 ml

$Q = 2.2$ meq/ml

Figure 3.5

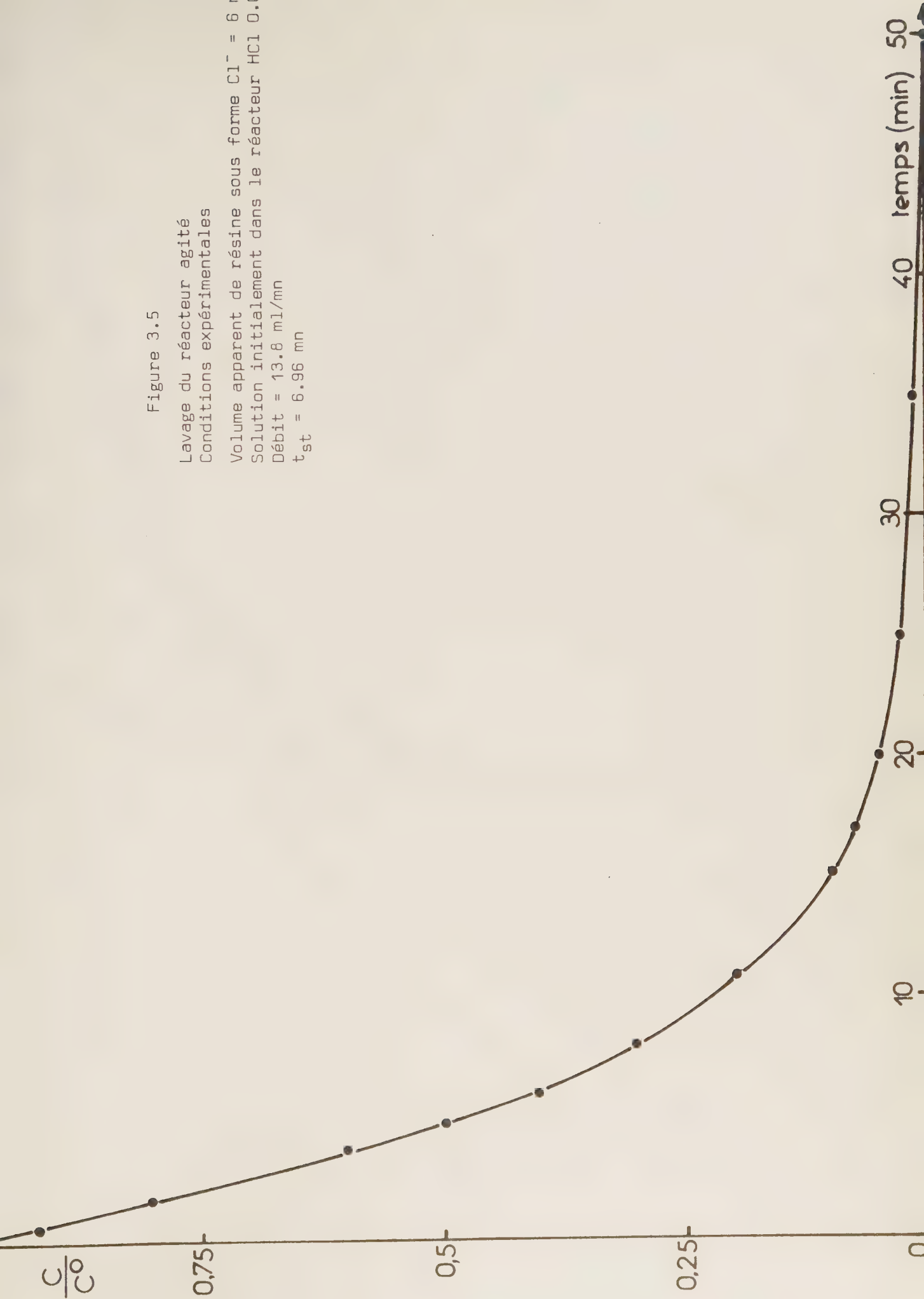
Lavage du réacteur agité
Conditions expérimentales

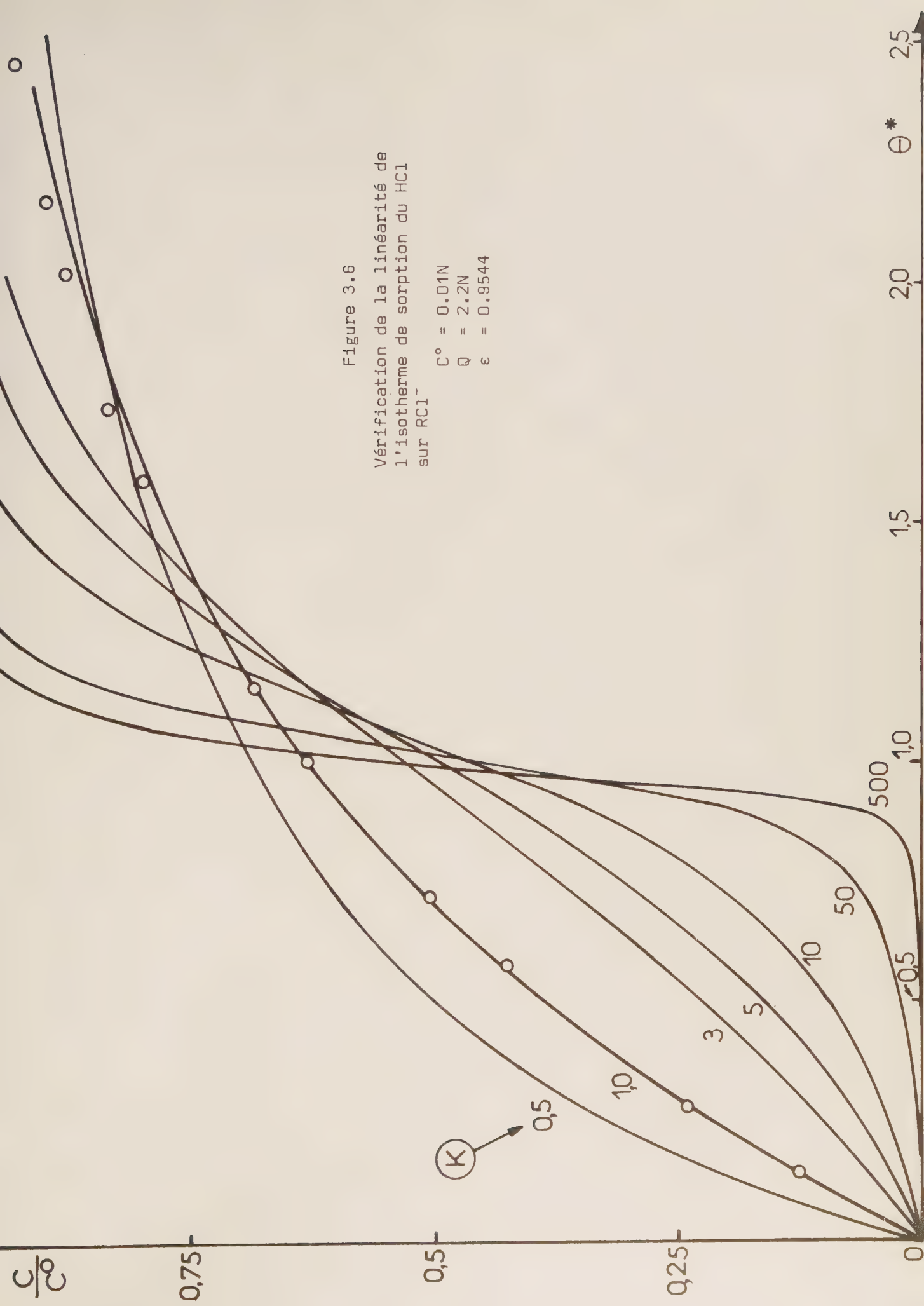
Volume apparent de résine sous forme $\text{Cl}^- = 6 \text{ l}$

Solution initialement dans le réacteur $\text{HCl } 0.1 \text{ N}$

Débit = 13.8 ml/mn

$t_{st} = 6.96 \text{ mn}$





CHAPITRE 4

ECHANGE D'IONS EN LIT FIXE - GENERALITES

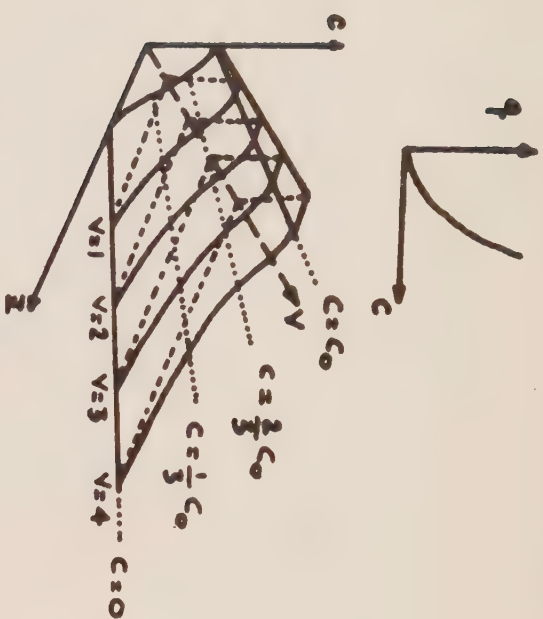


FIGURE 1A - ISOTHERME DÉFAVORABLE
PROFIL DE CONCENTRATIONS

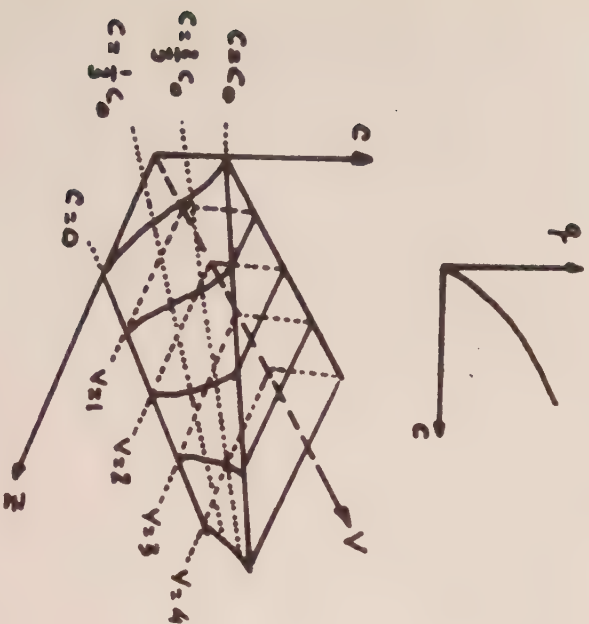


FIGURE 1B - ISOTHERME FAVORABLE
PROFIL DE CONCENTRATIONS

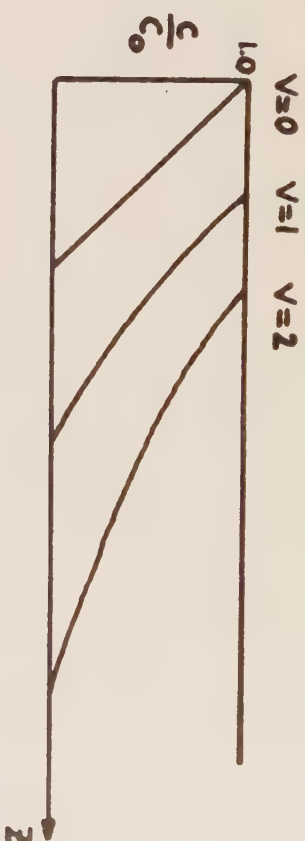


FIGURE 2A - FRONT DISPERSIF

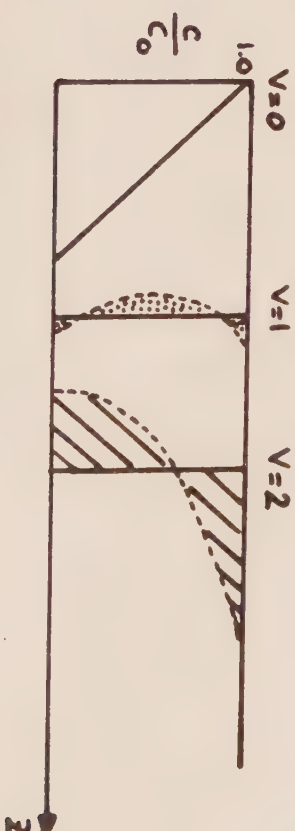


FIGURE 2B - FRONT STABLE

I CHAPITRE 5

REVUE DES MODELES DES COLONNES ECHANGEUSES D'IONS

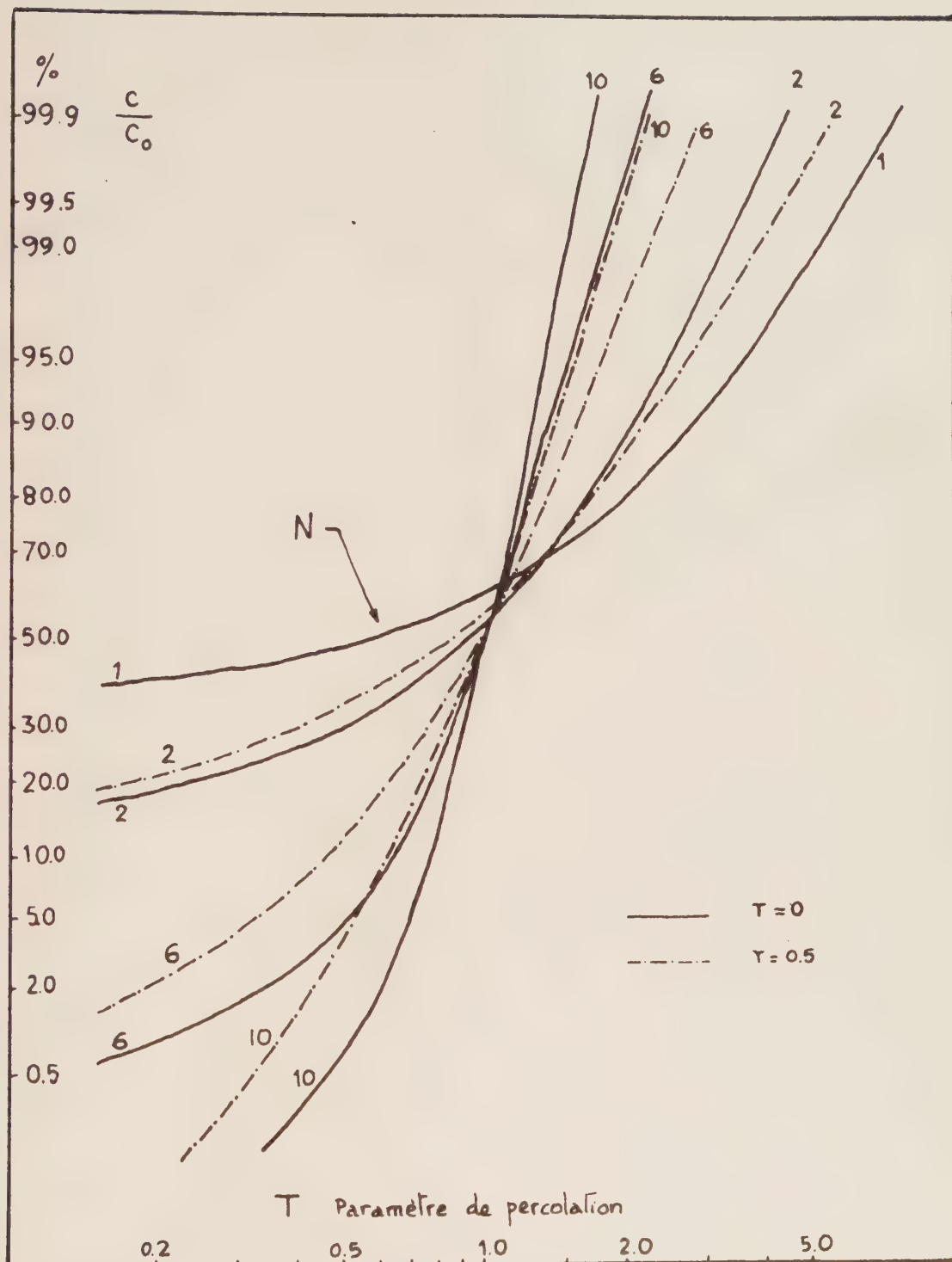


Figure 1. Solution de Thomas

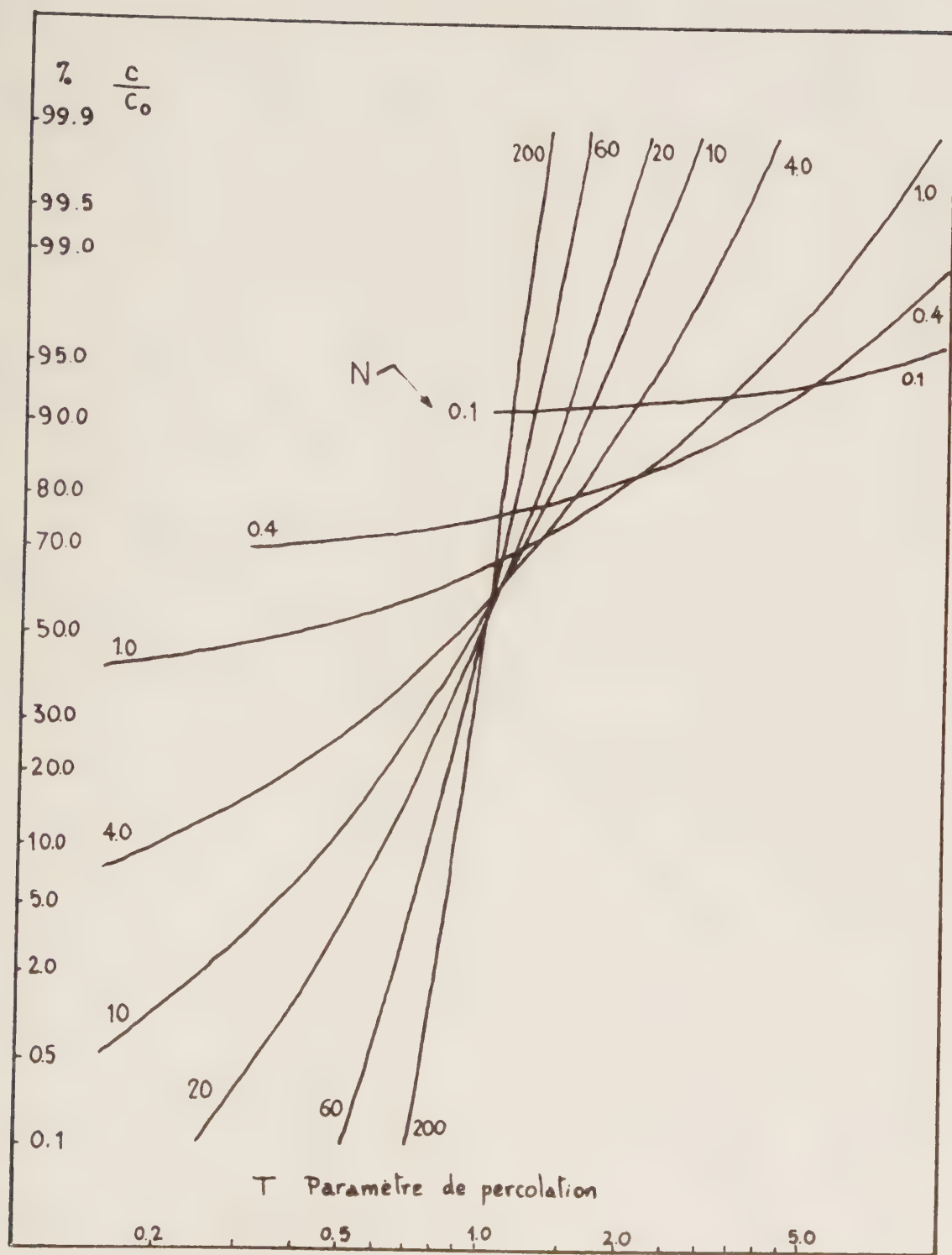
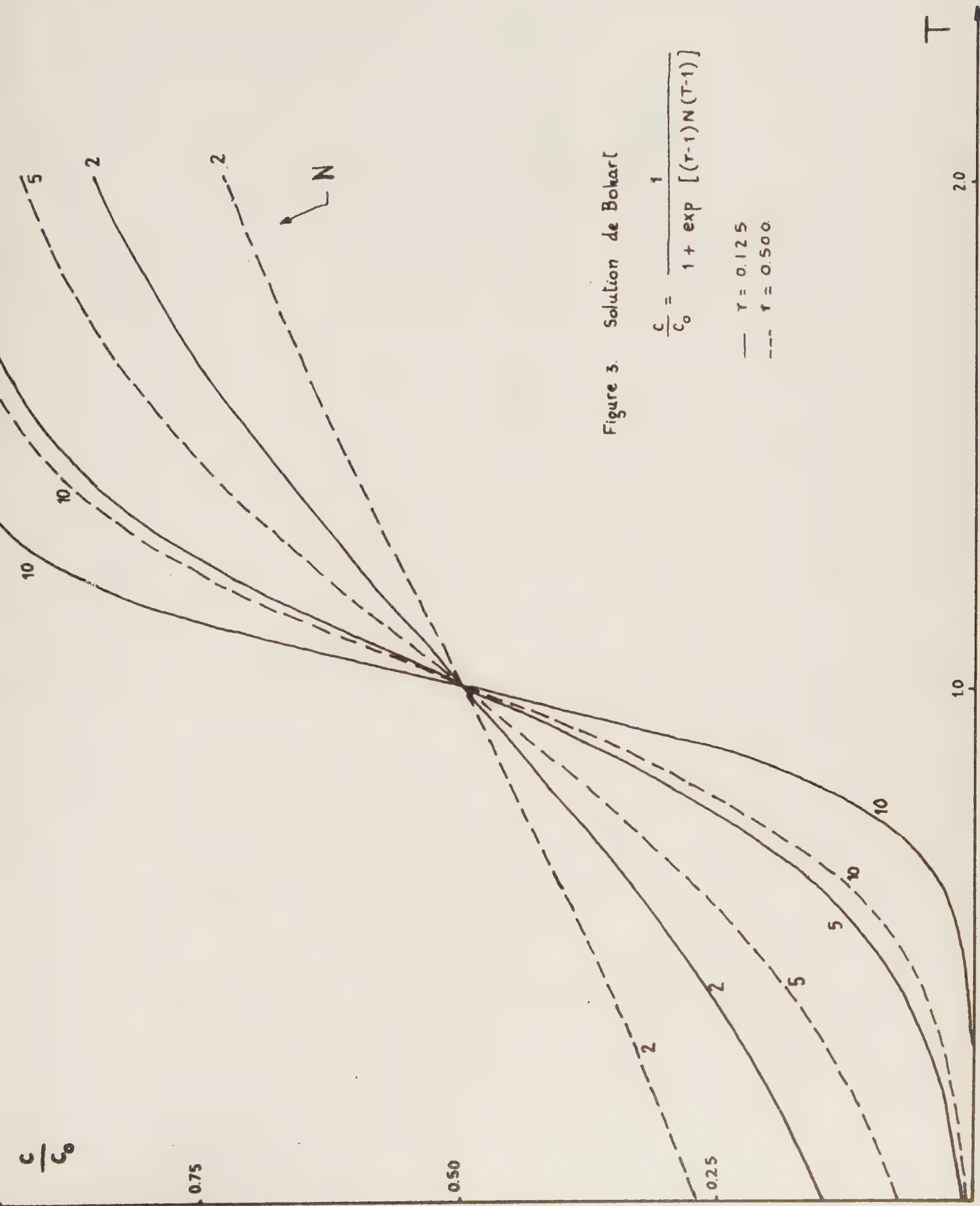


Figure 2. Fonction $J(N, NT)$: solution générale de Thomas à $r=1$
 solution de Anzelius
 [d'après Hiestler et Vermeulen]



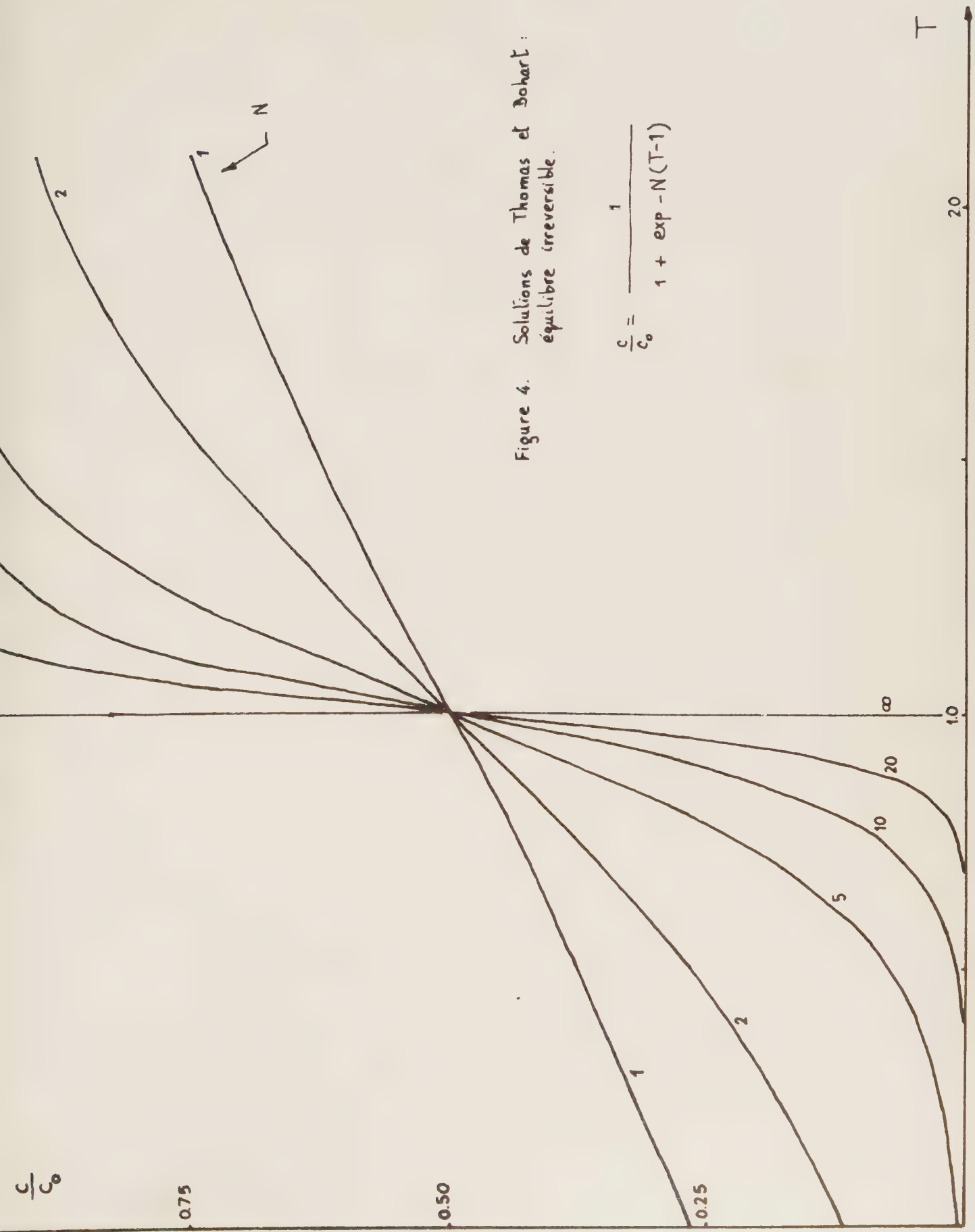


Figure 4. Solutions de Thomas et Bohart :
équilibre irréversible.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp -N(T-1)}$$

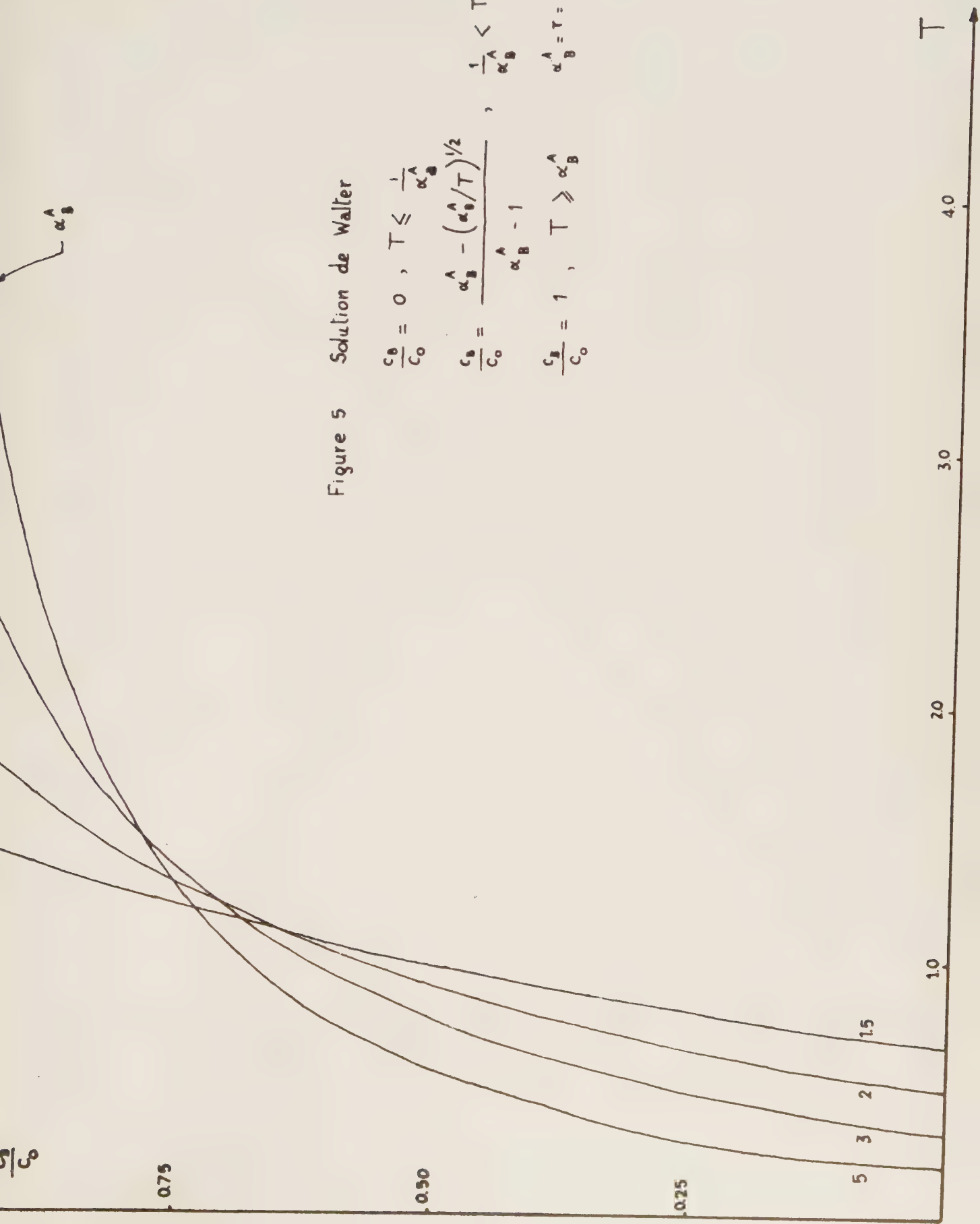


Figure 5 Solution de Walter

$$\frac{c_B}{c_0} = 0, \quad T \leq \frac{1}{\alpha_B^A}$$

$$\frac{c_B}{c_0} = \frac{\alpha_B^A - (\alpha_B^A/T)^{1/2}}{\alpha_B^A - 1}, \quad \frac{1}{\alpha_B^A} < T < \alpha_B^A$$

$$\frac{c_B}{c_0} = 1, \quad T \geq \alpha_B^A$$

$$\alpha_B^A = T = \frac{1}{K_B^A}$$

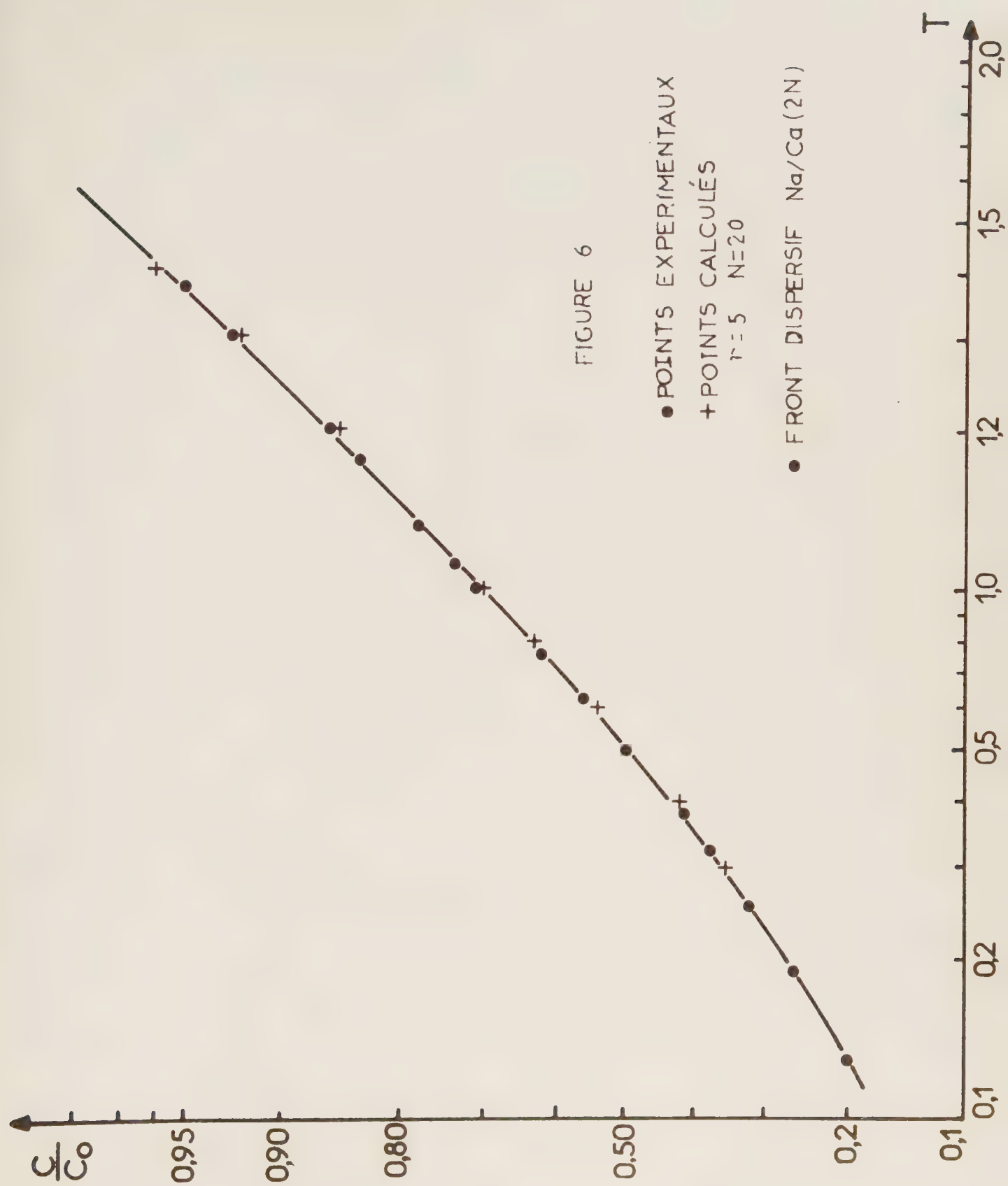


FIGURE 6

- POINTS EXPERIMENTAUX
- + POINTS CALCULÉS
 $r=5$ $N=20$
- FRONT DISPERSIF $Na/Ca(2N)$

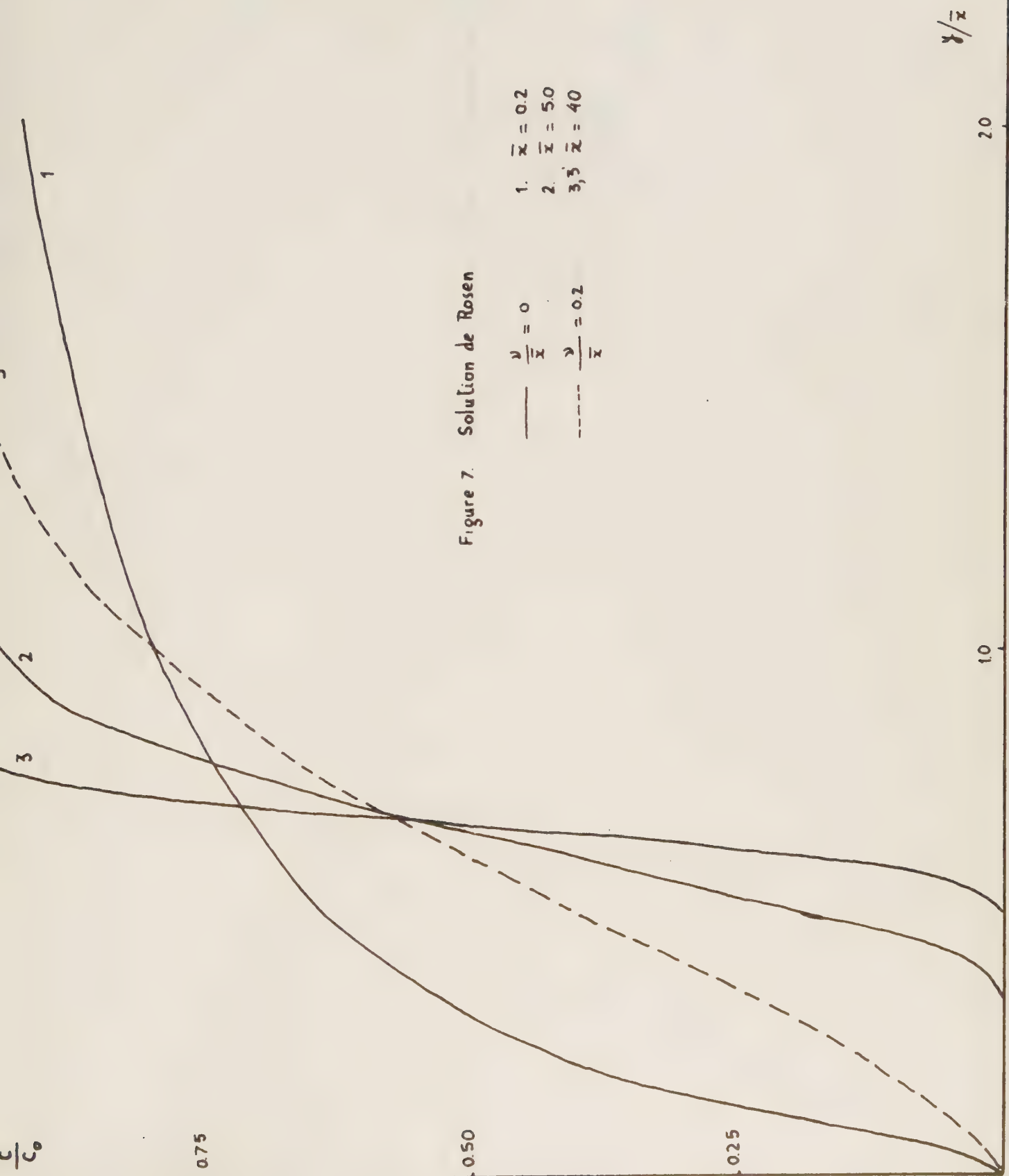


Figure 7. Solution de Rosen

- | | |
|-----|---------------------|
| — | $\frac{y}{z} = 0$ |
| --- | $\frac{y}{z} = 0.2$ |
-
- | | |
|-------|-----------------|
| 1. | $\bar{x} = 0.2$ |
| 2. | $\bar{x} = 5.0$ |
| 3, 3' | $\bar{x} = 40$ |

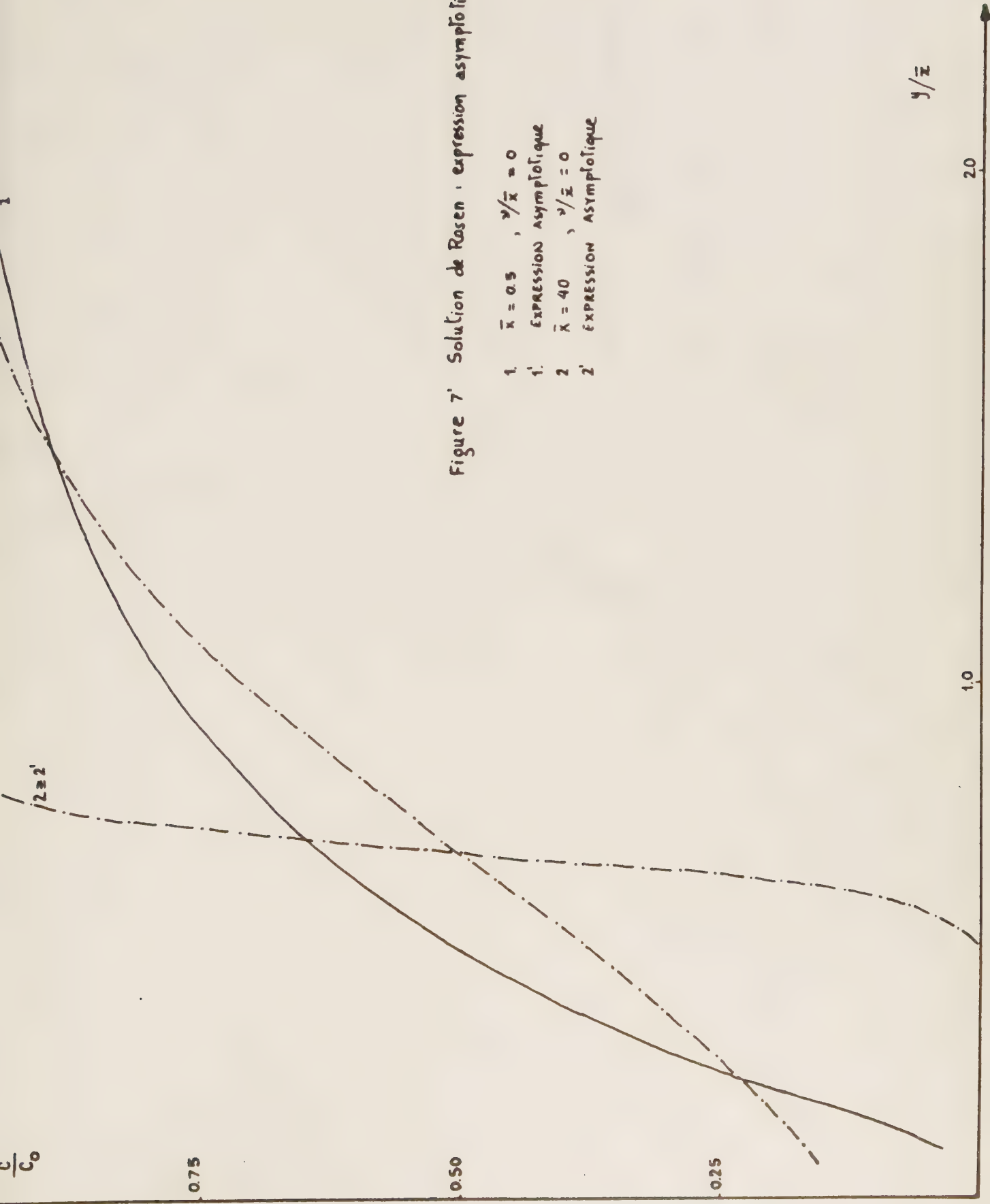


Figure 7' Solution de Rosen : expression asymptotique

- | | | |
|----|-------------------------|-------------------|
| 1 | $\bar{x} = 0.5$ | , $y/\bar{x} = 0$ |
| 1' | EXPRESSION ASYMPTOTIQUE | |
| 2 | $\bar{x} = 40$ | , $y/\bar{x} = 0$ |
| 2' | EXPRESSION ASYMPTOTIQUE | |

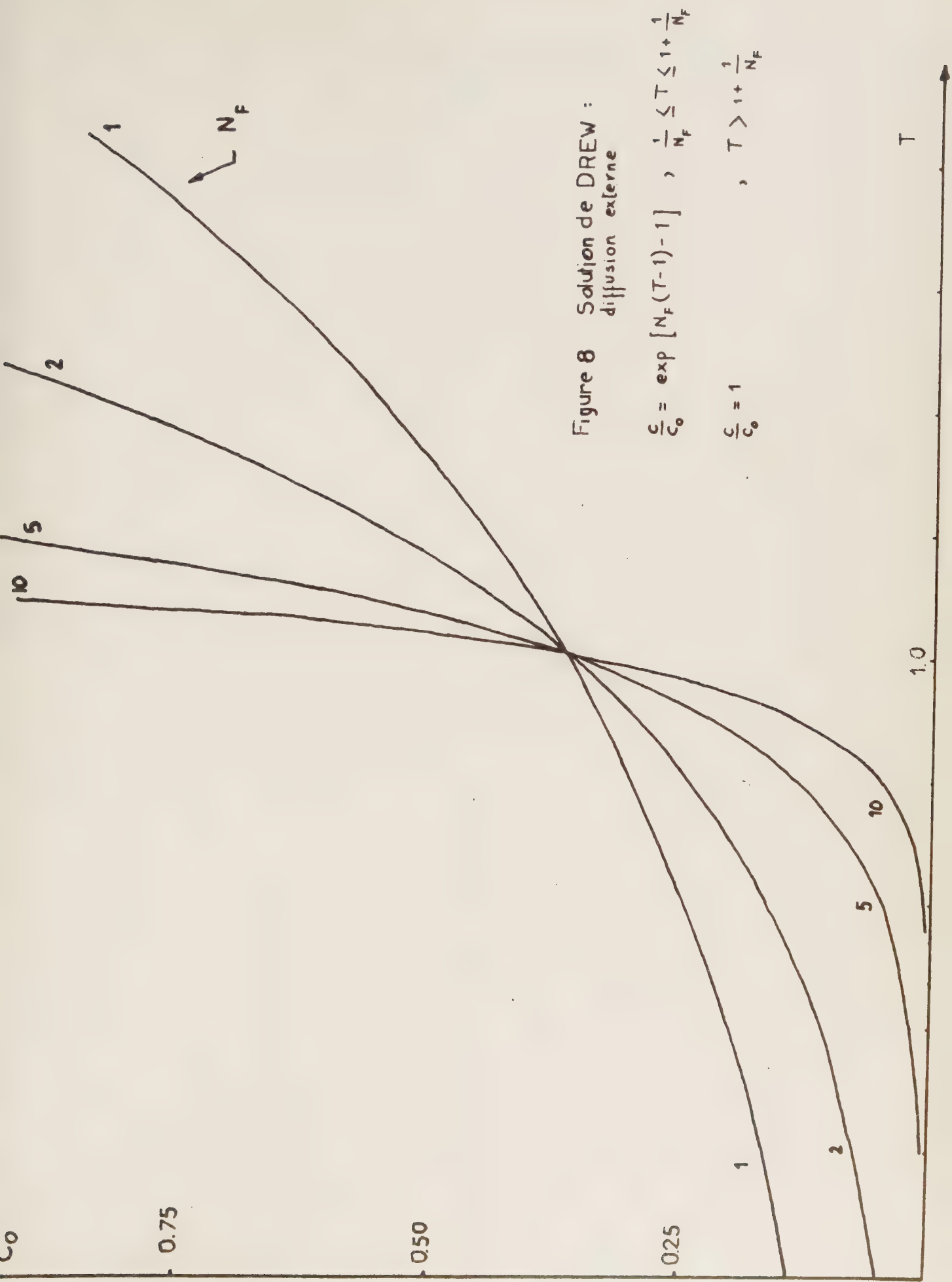


Figure 8 Solution de DREW :
diffusion externe

$$\frac{c}{c_0} = \exp \left[N_F (T-1) - 1 \right] , \quad \frac{1}{N_F} \leq T \leq 1 + \frac{1}{N_F}$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 , \quad T > 1 + \frac{1}{N_F}$$

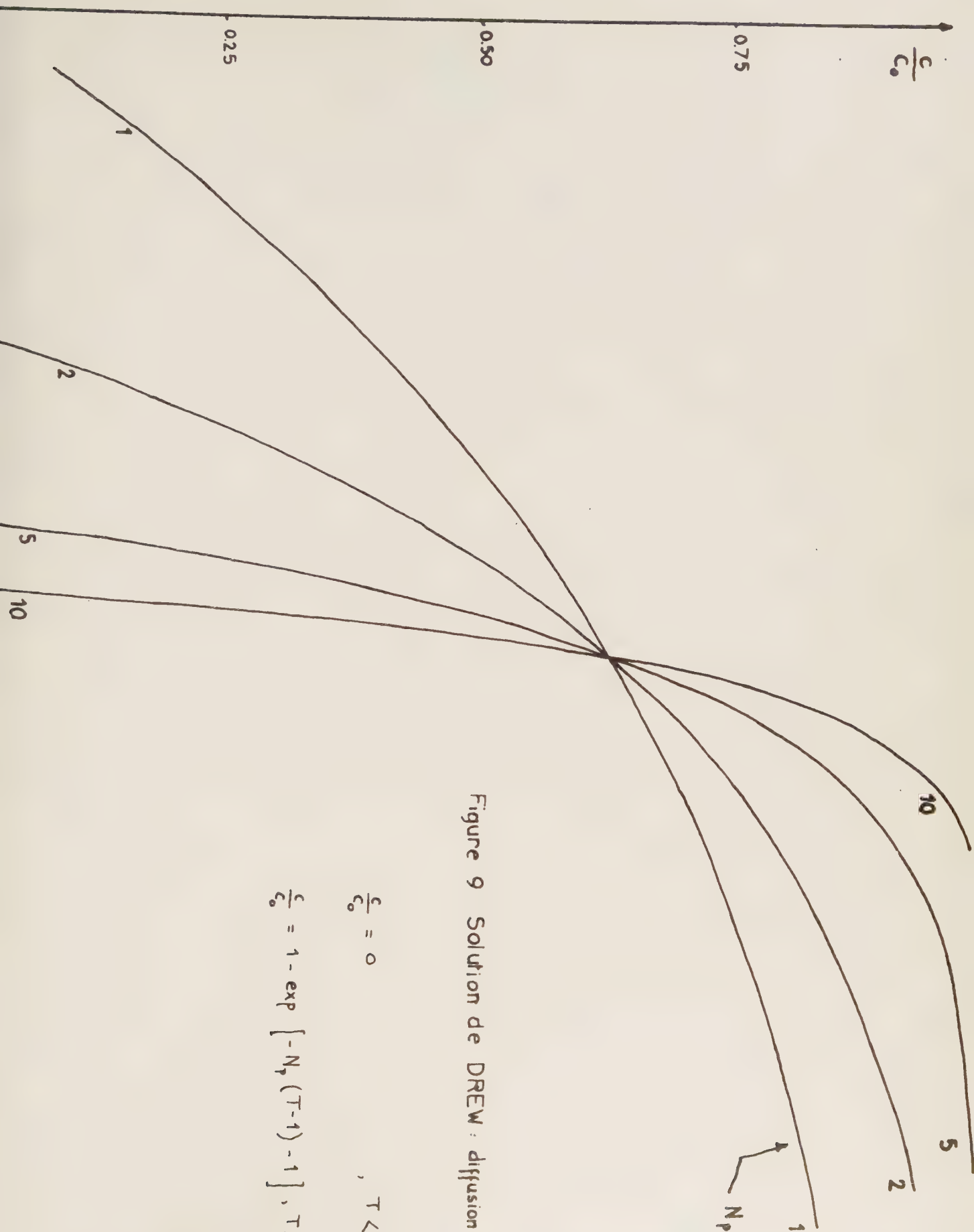
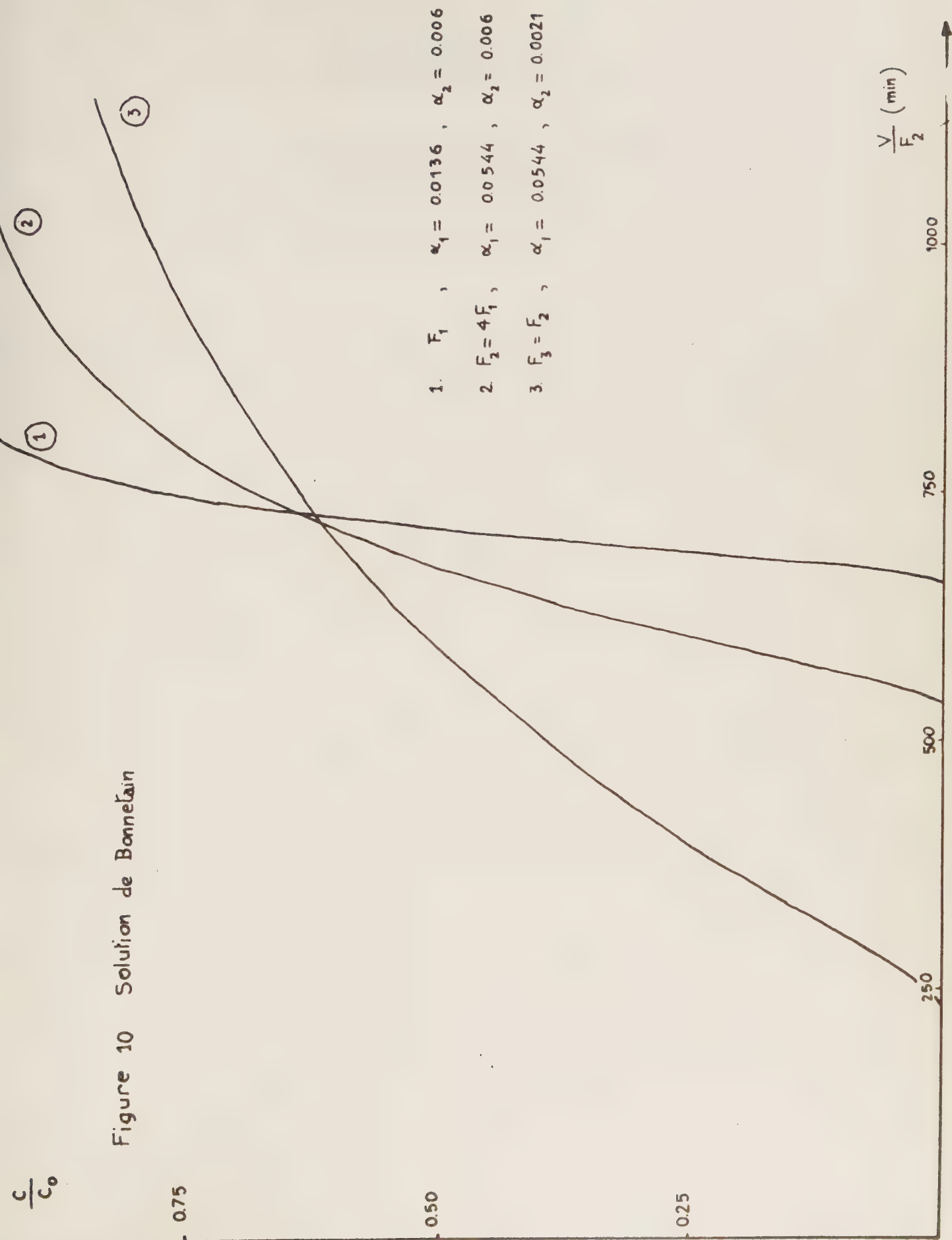


Figure 9 Solution de DREW : diffusion interne

$$\frac{c}{c_0} = 0 \quad , \quad T < 1 - \frac{1}{N_p}$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \exp \left[-N_p (T - 1) - 1 \right] \quad , \quad T \geq 1 - \frac{1}{N_p}$$



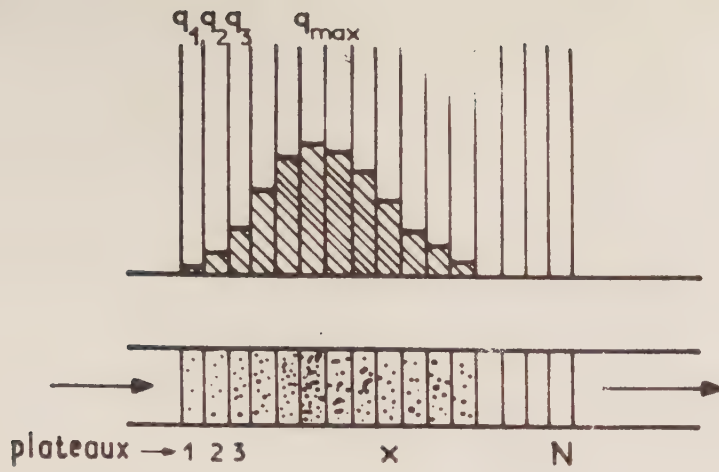


Figure 11 Courbe d'elution (d'après T1)

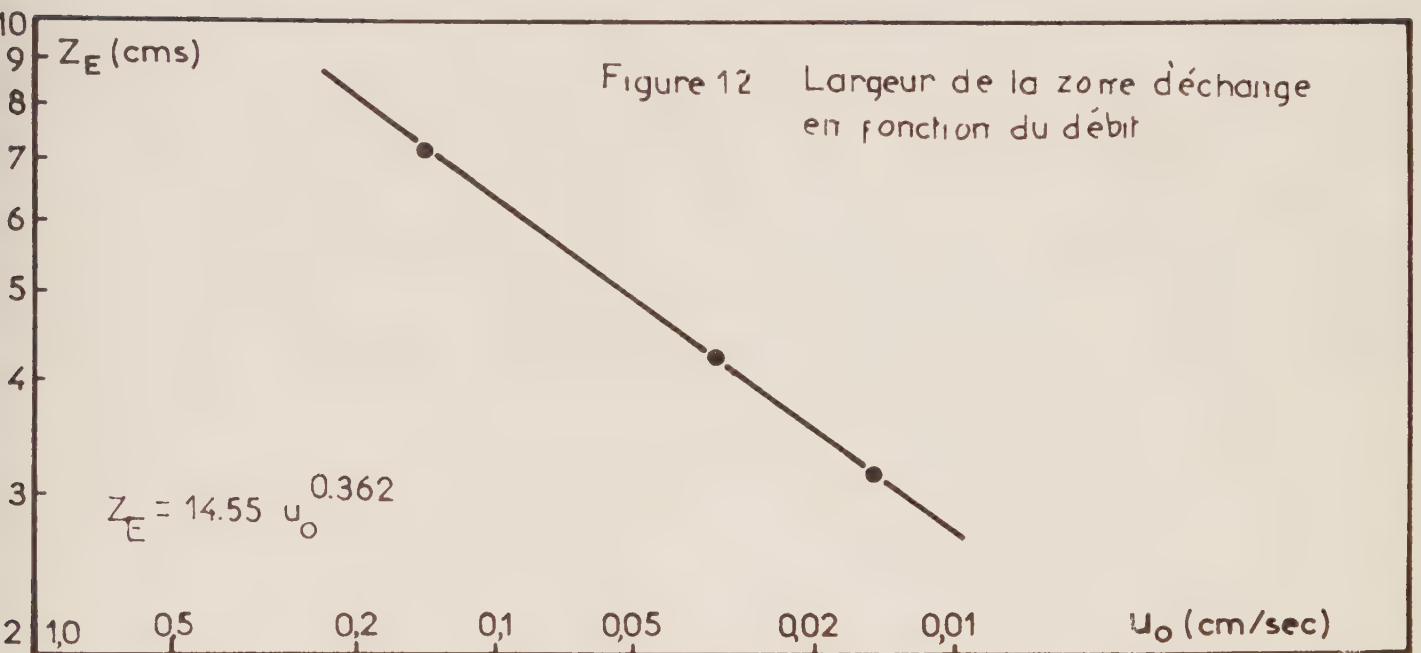


Figure 12 Largeur de la zone d'échange en fonction du débit

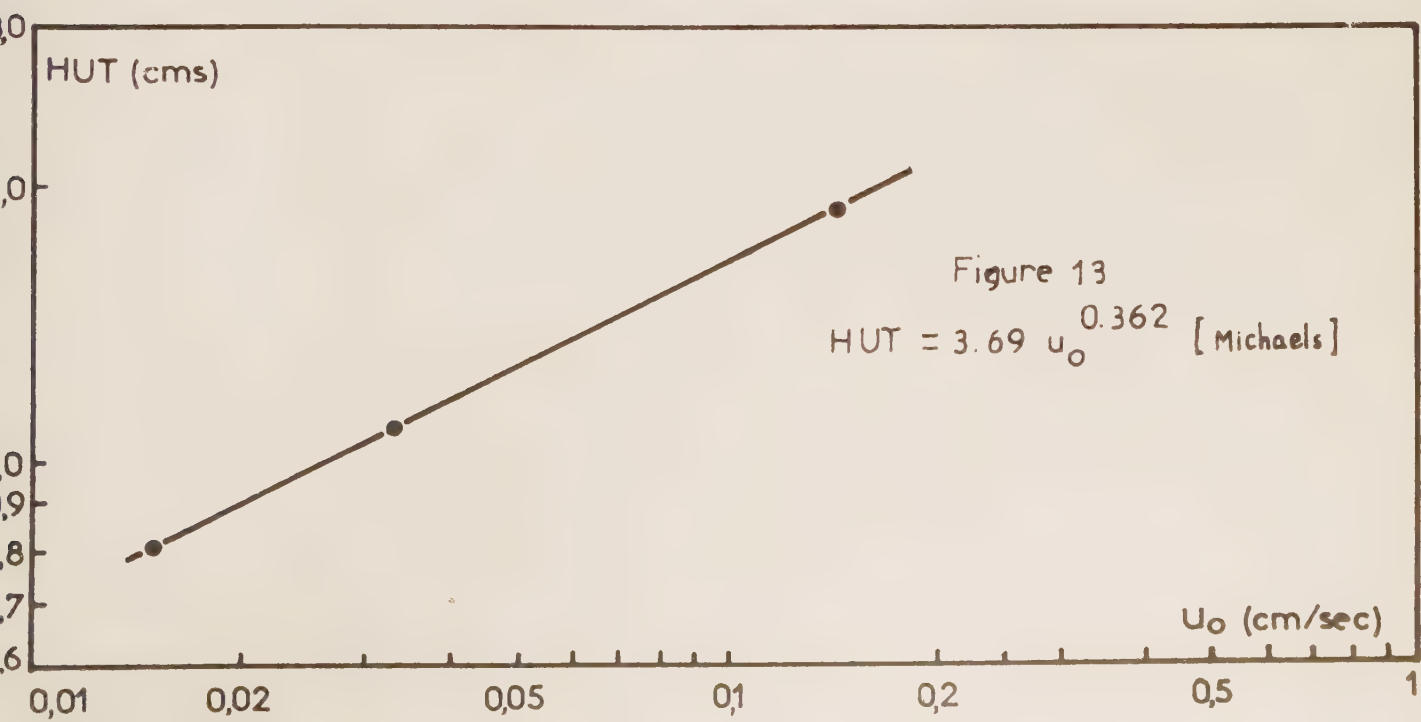


Figure 13

$$HUT = 3.69 U_0^{0.362} \text{ [Michaels]}$$

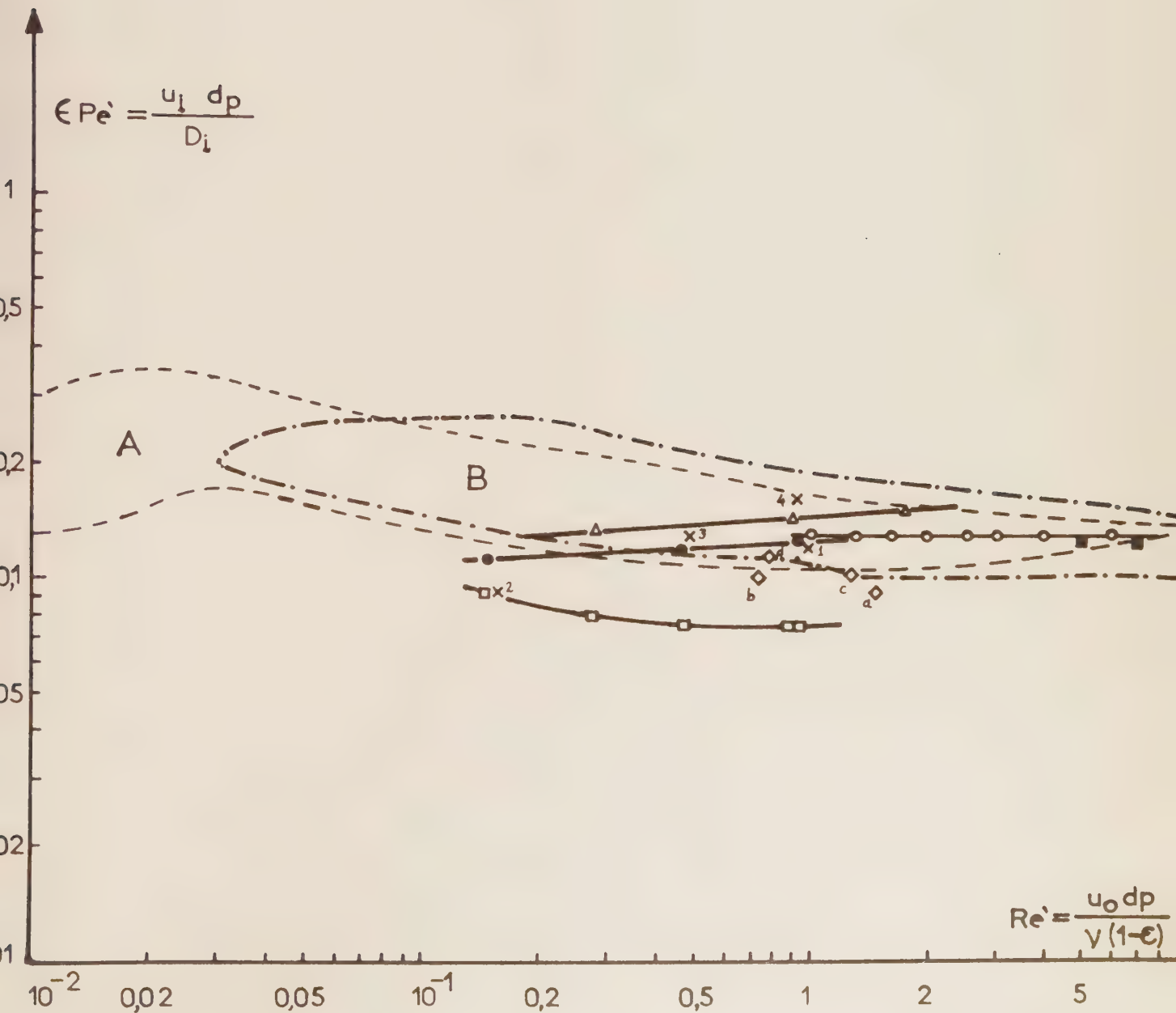
CHAPITRE 6

SORPTION DE HCL (ou NaOH) SUR UNE RESINE SOUS LA FORME RCL^- (ou ROH^-)

DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE

Figure 1 - RESULTATS CONCERNANT LA MESURE DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE

- A MILLER et KING (M1), $Sc = 730$, système liquide-solide
 B EBACH et WHITE (M4), $Sc = 730$, système liquide-solide
 ▲ GEANKOPLIS et LILES (G1), $dp = 0,085$ cms
 ● " " " " $dp = 0,045$ cms
 ■ CAIRNS et PRAUSNITZ (P1)
 □ AMFILOGOV et col. (d'après P1)
 ○ MILLER et KING (M1), $dp = 0,047$ cms
 ◇ Présent travail a,b,c,d, $dp = 0,06$ cms, $L = 15,5$ cms
 x " " 1,2,3 $dp = 0,045$ cms, $L = 4$ cms
 4 $dp = 0,085$ cms, $L = 4$ cms



E (θ*)

Figure 2 - REPONSE THEORIQUE D'UNE COLONNE A UNE
INJECTION IMPULSION. MODELE P.D. MODIFIE,
AVEC EQUILIBRE DE SORPTION LINEAIRE

$$E(\theta^*) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi}\theta^{*3}} \exp - \frac{Pe(1-\theta^*)^2}{4\theta^*}$$

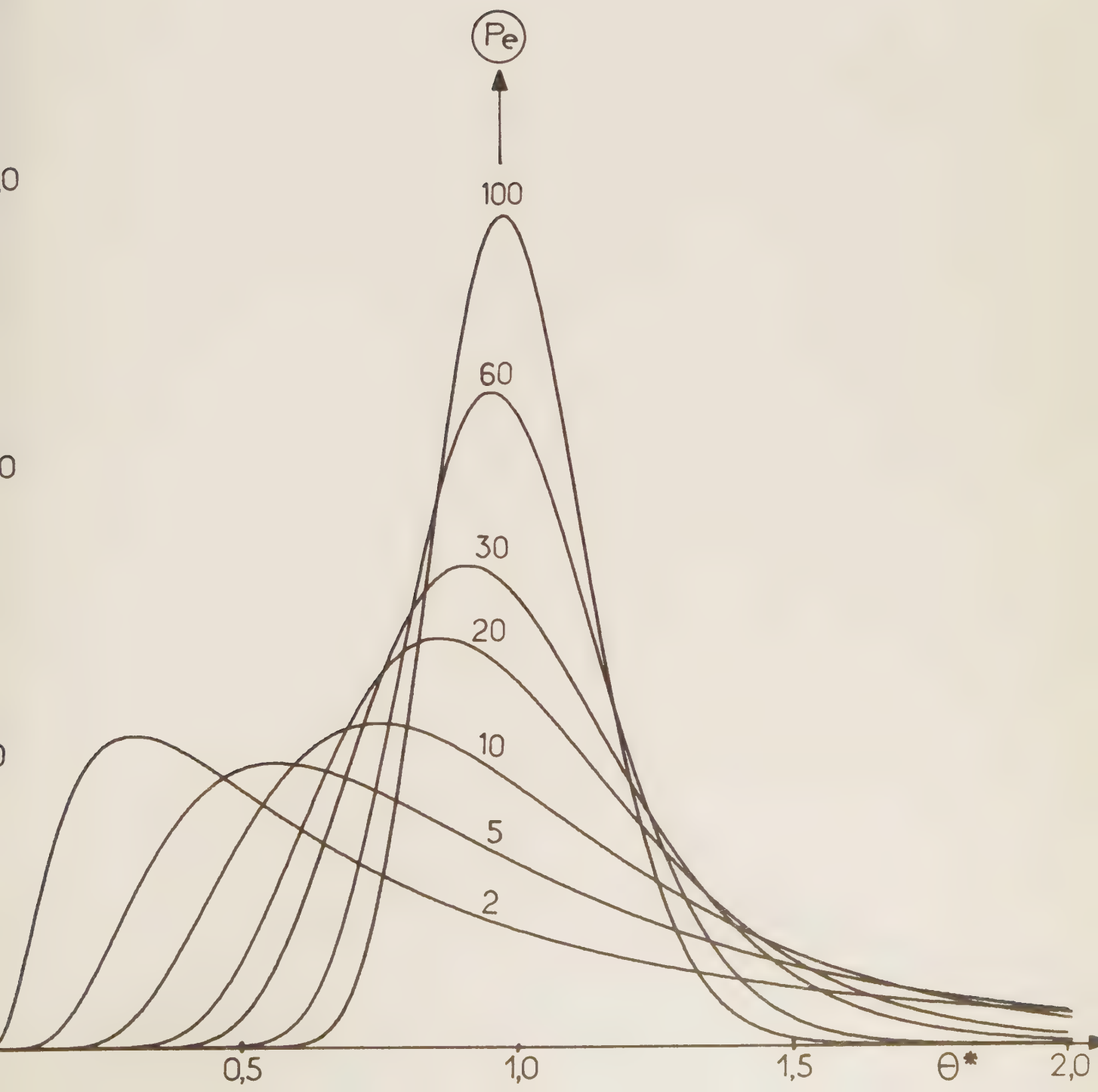


Figure 3 - REPONSE IMPULSIONNELLE D'UNE CASCADE DE
MELANGEURS, AVEC EQUILIBRE LINEAIRE LI-
QUIDE-SOLIDE DANS CHAQUE MELANGEUR.
MODELE M.C. MODIFIE

$$E(\theta^*) = \frac{N^N}{(N-1)!} e^{-N\theta^*} \theta^{*N-1}$$

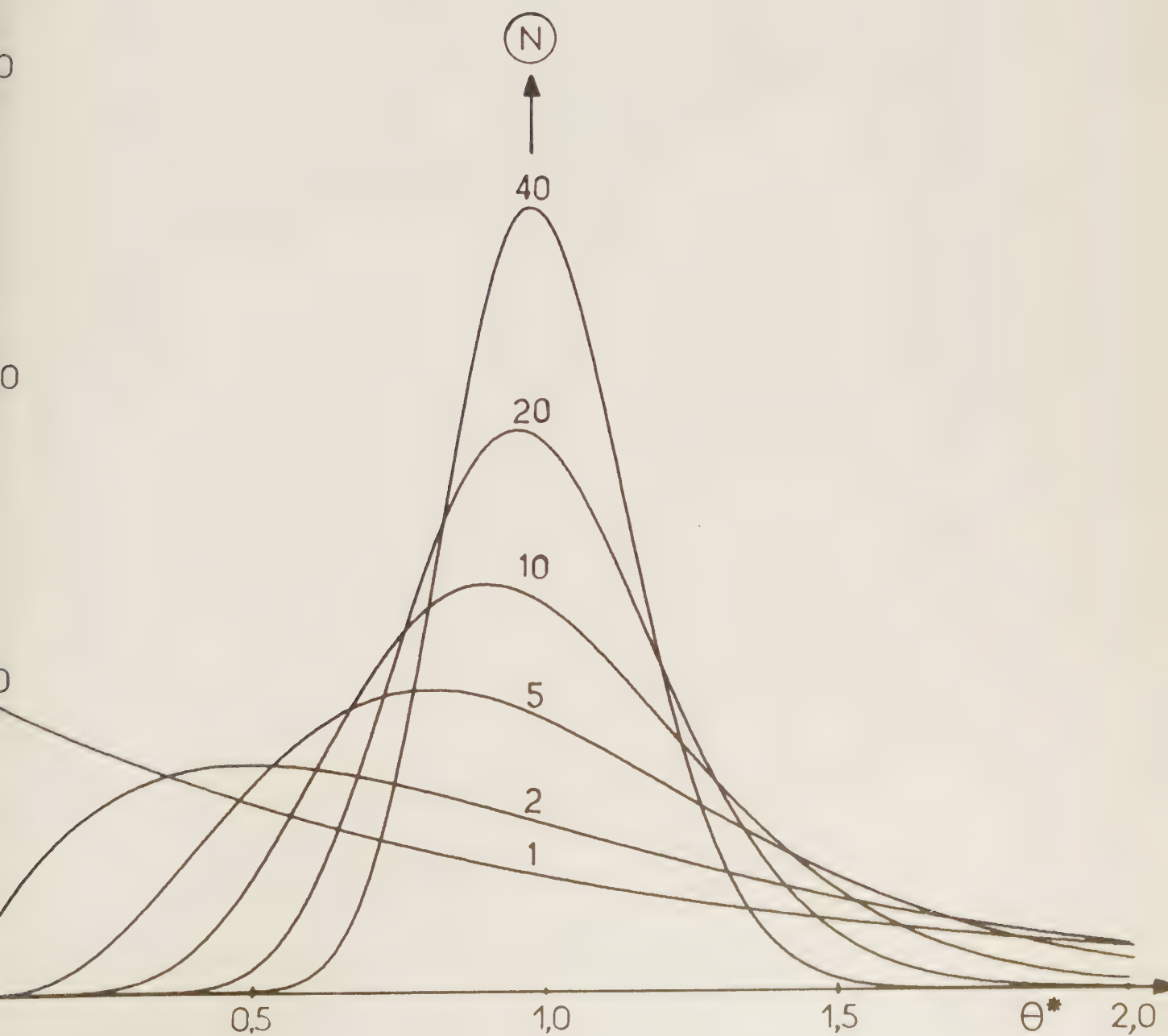


Figure 4 - REPONSE D'UNE COLONNE D'ECHANGE D'IONS
SOUS FORME ROH⁻ A UNE IMPULSION DE NaOH
RESULTATS EXPERIMENTAUX

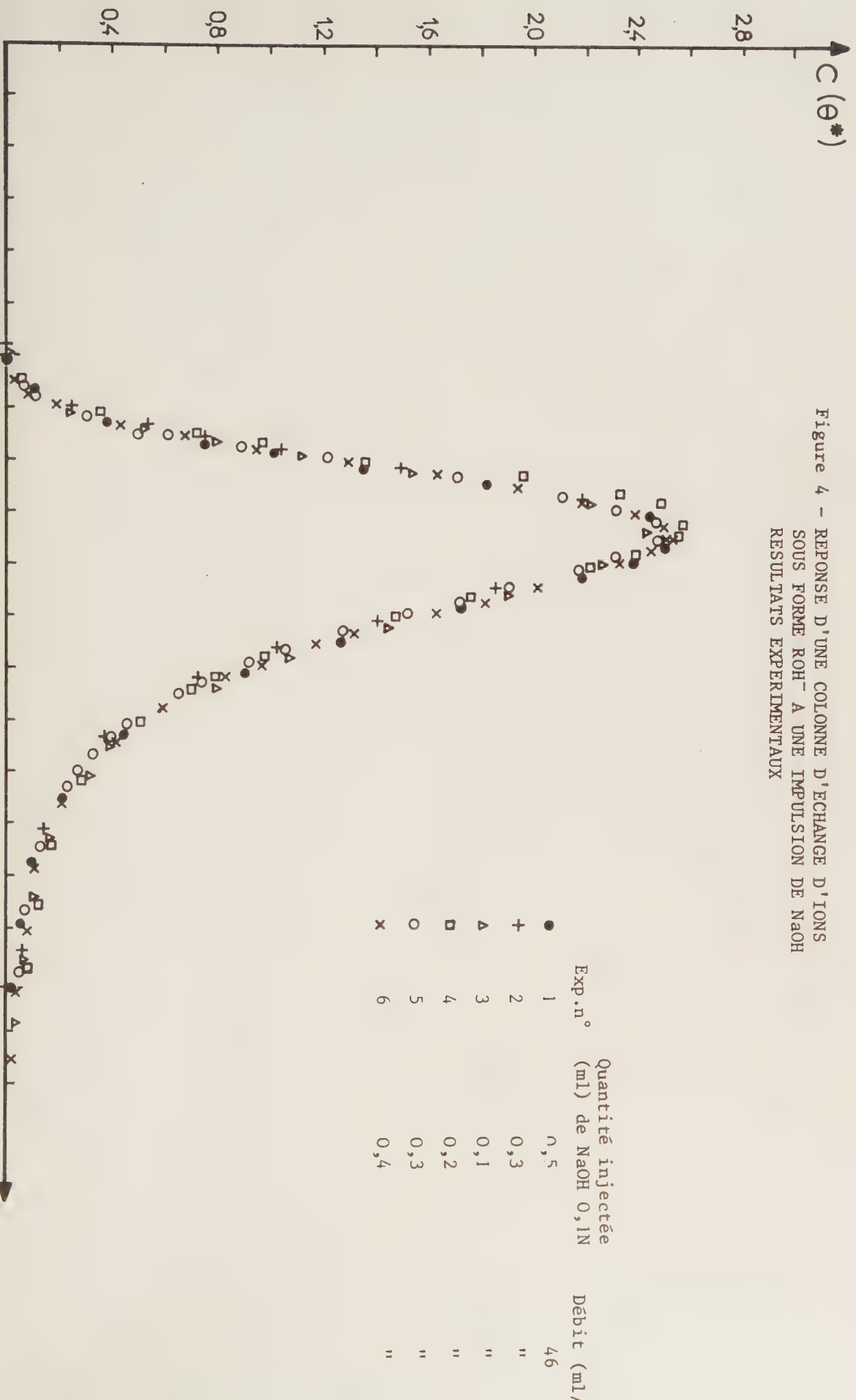
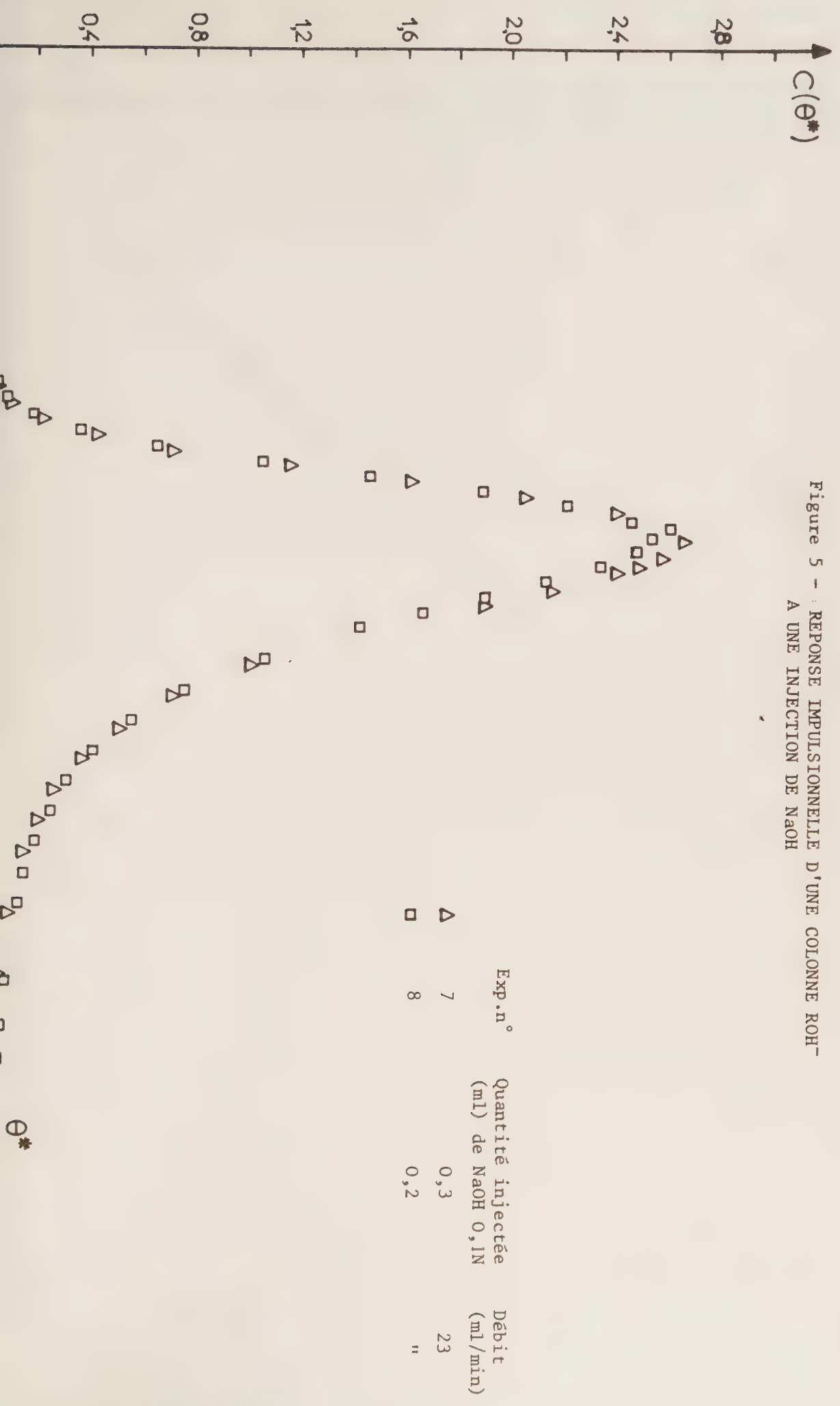


Figure 5 - : REPONSE IMPULSIONNELLE D'UNE COLONNE ROH⁻
 A UNE INJECTION DE NaOH



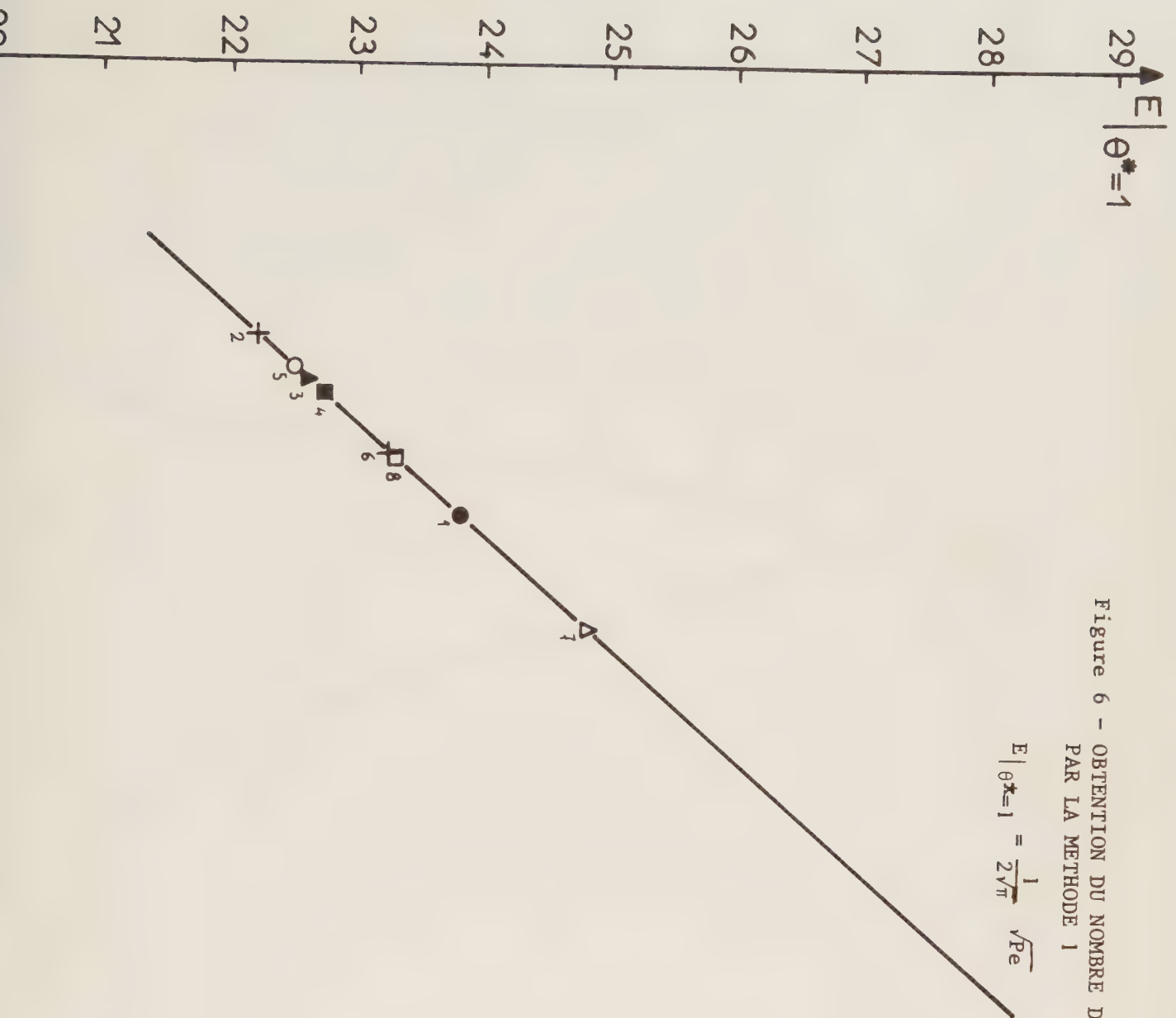


Figure 6 - OBTENTION DU NOMBRE DE PECLET
PAR LA METHODE 1

$$E|_{\theta^*=1} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{Pe}$$

Figure 7 - COURBE EXPERIMENTALE (Exp. n° 1)

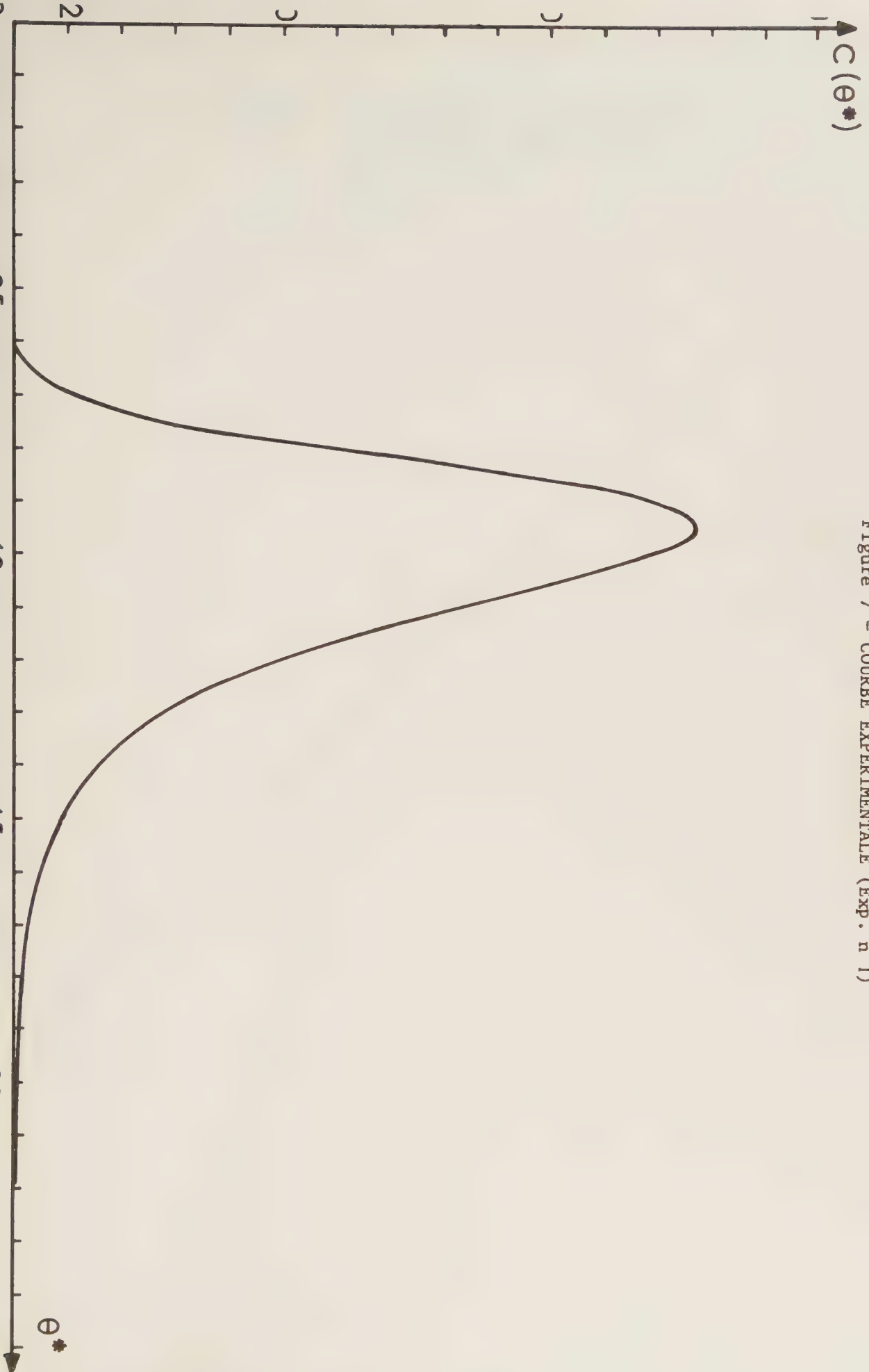


Figure 8 - OPTIMISATION DANS LE DOMAINE
DE LAPLACE. OBTENTION DE P_e

$$P_e = -\frac{1}{a} = 65,67$$



$$F = \frac{C}{C_0}$$

Figure 9 - REPONSES EXPERIMENTALES D'UNE
COLONNE ROH⁻ A UN ECHELON DE
NaOH 0,01N

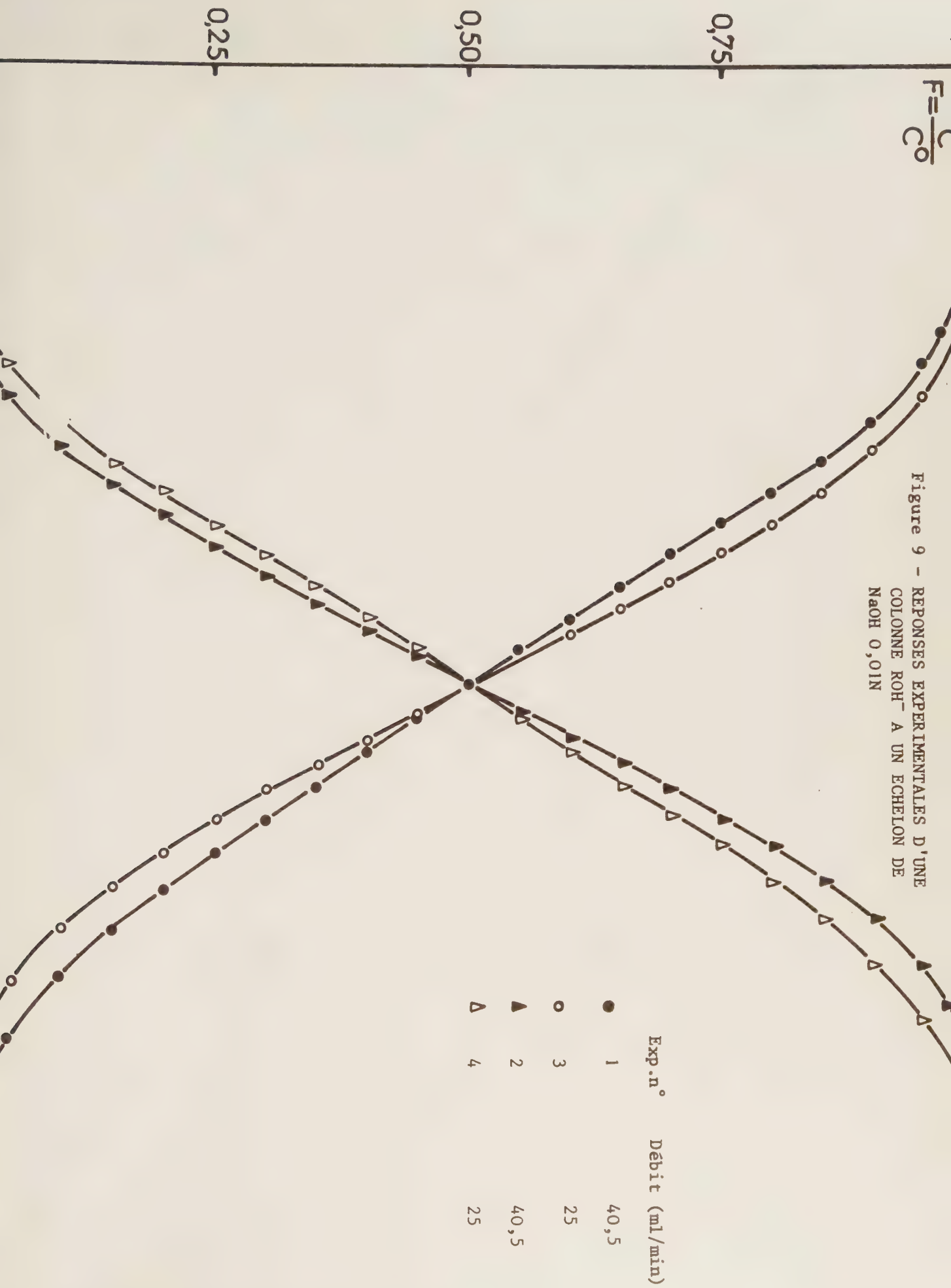
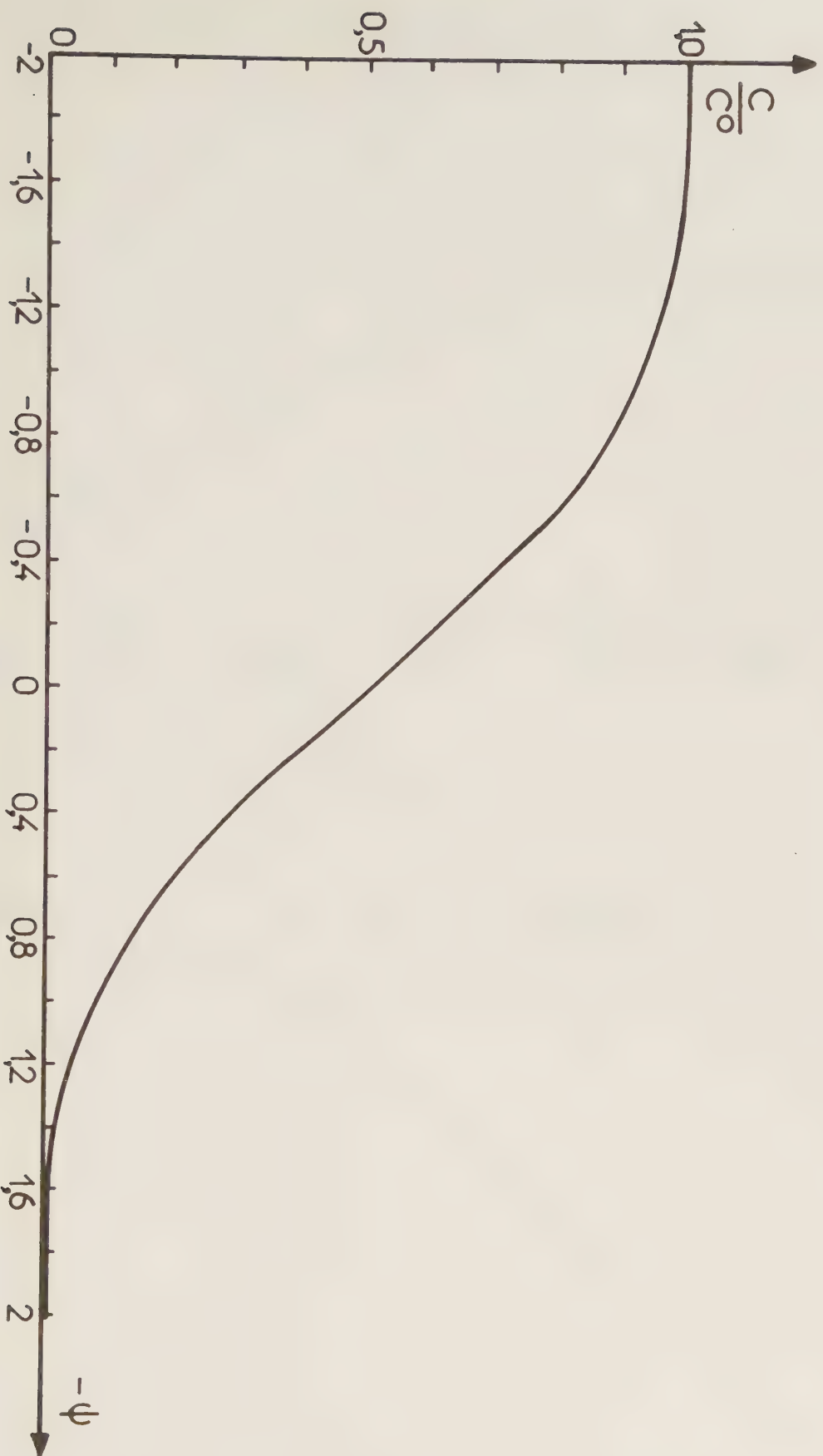


Figure 10 - TEST DU MODELE P.D. MODIFIE



Figure 11 - COURBE THEORIQUE

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} (1 + \operatorname{erf} \psi)$$



ψ

Figure 12' - OBTENTION DU NOMBRE DE PECLET
(exp. n° 1 $\rightarrow$ $Pe = 61,7$)

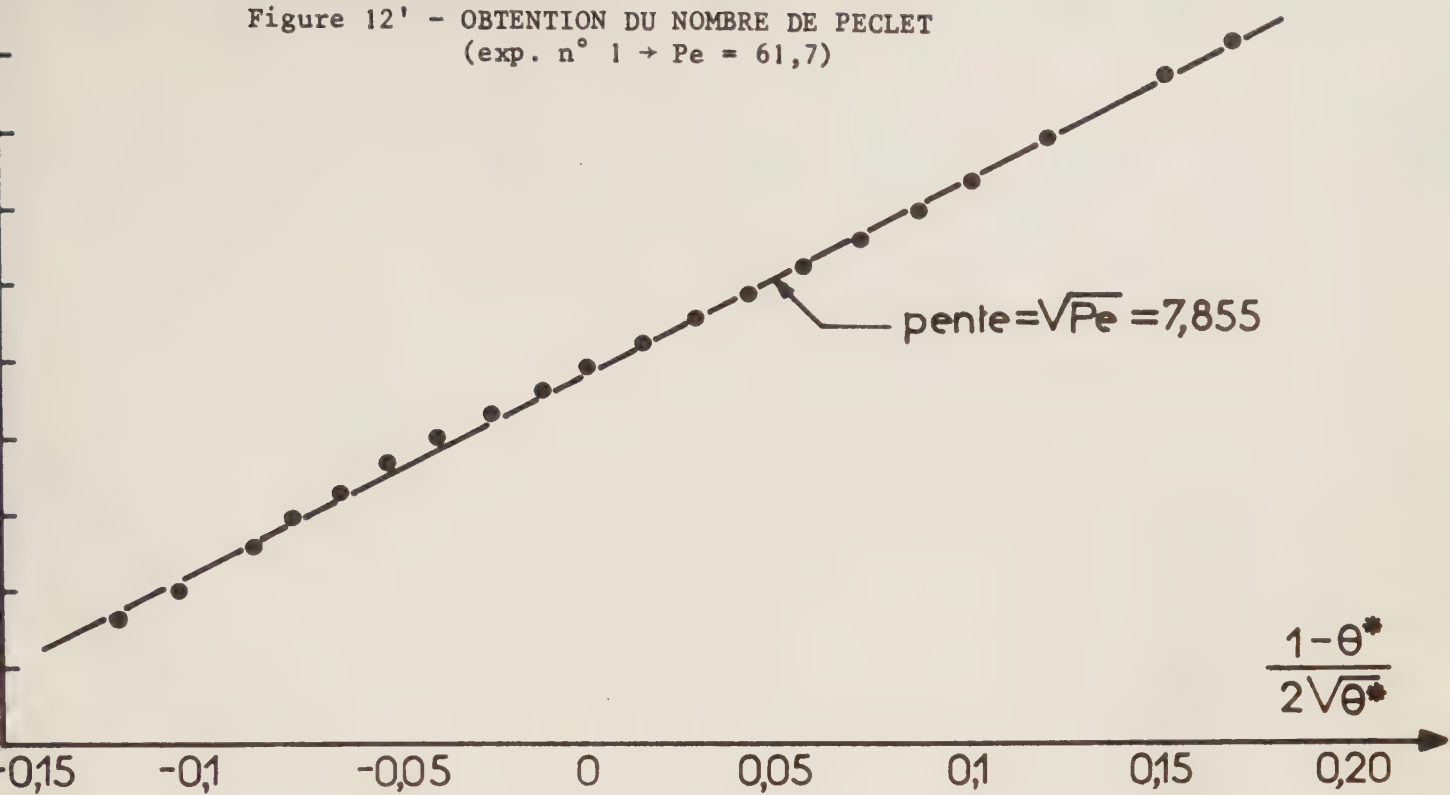
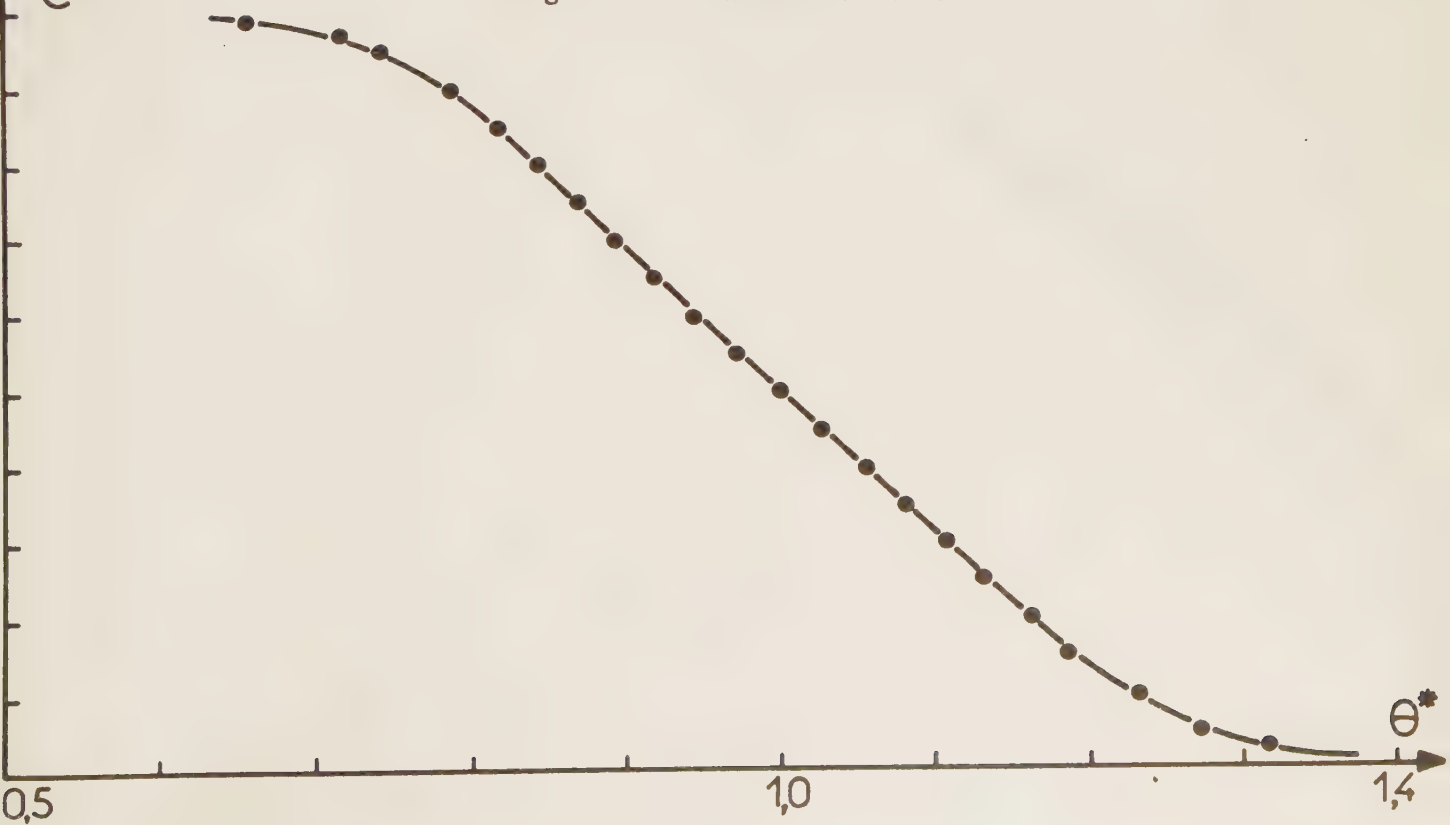
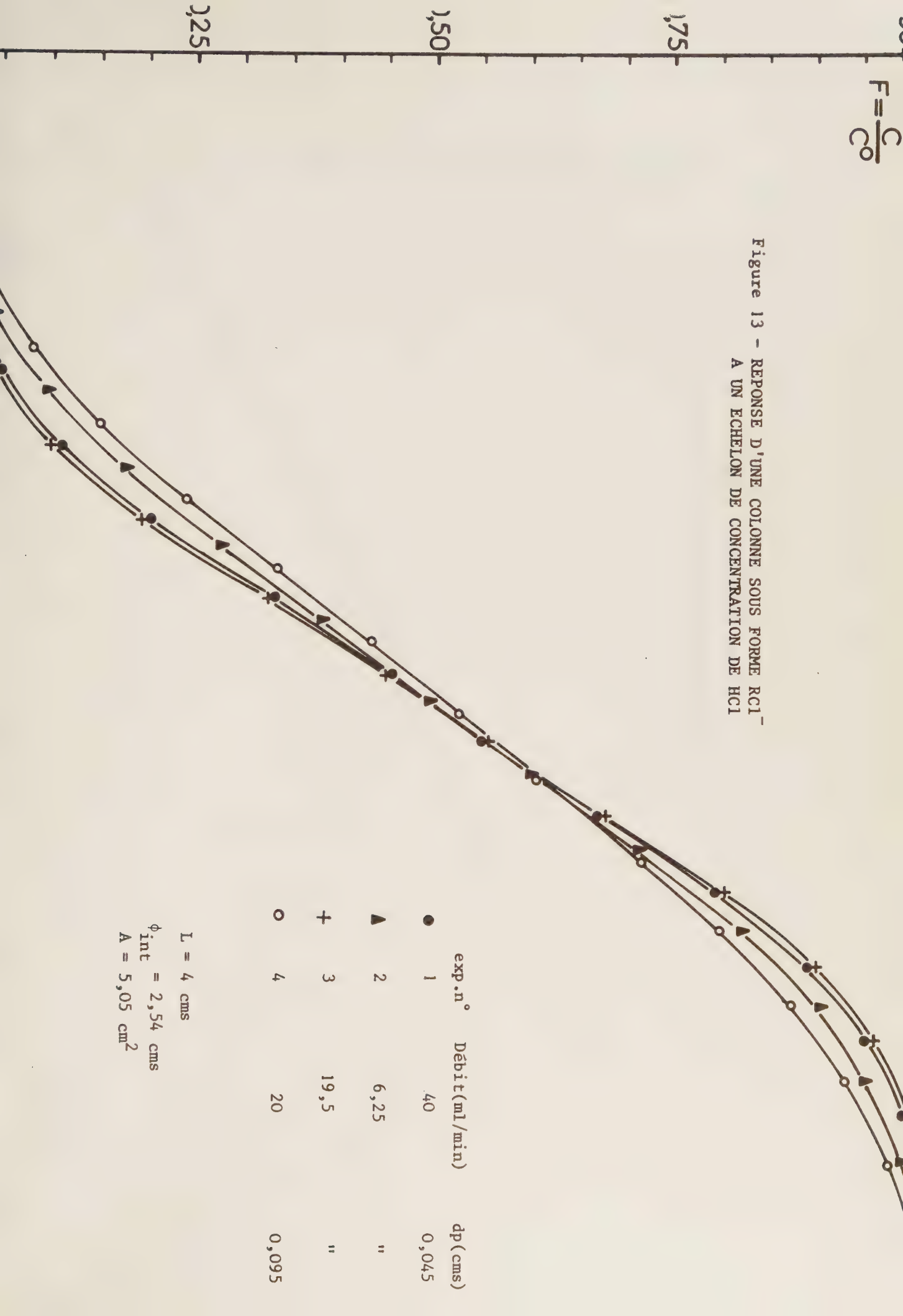
 $\frac{C}{C_0}$

Figure 12 - EXPERIENCE n° 1



$$F = \frac{C}{C_0}$$

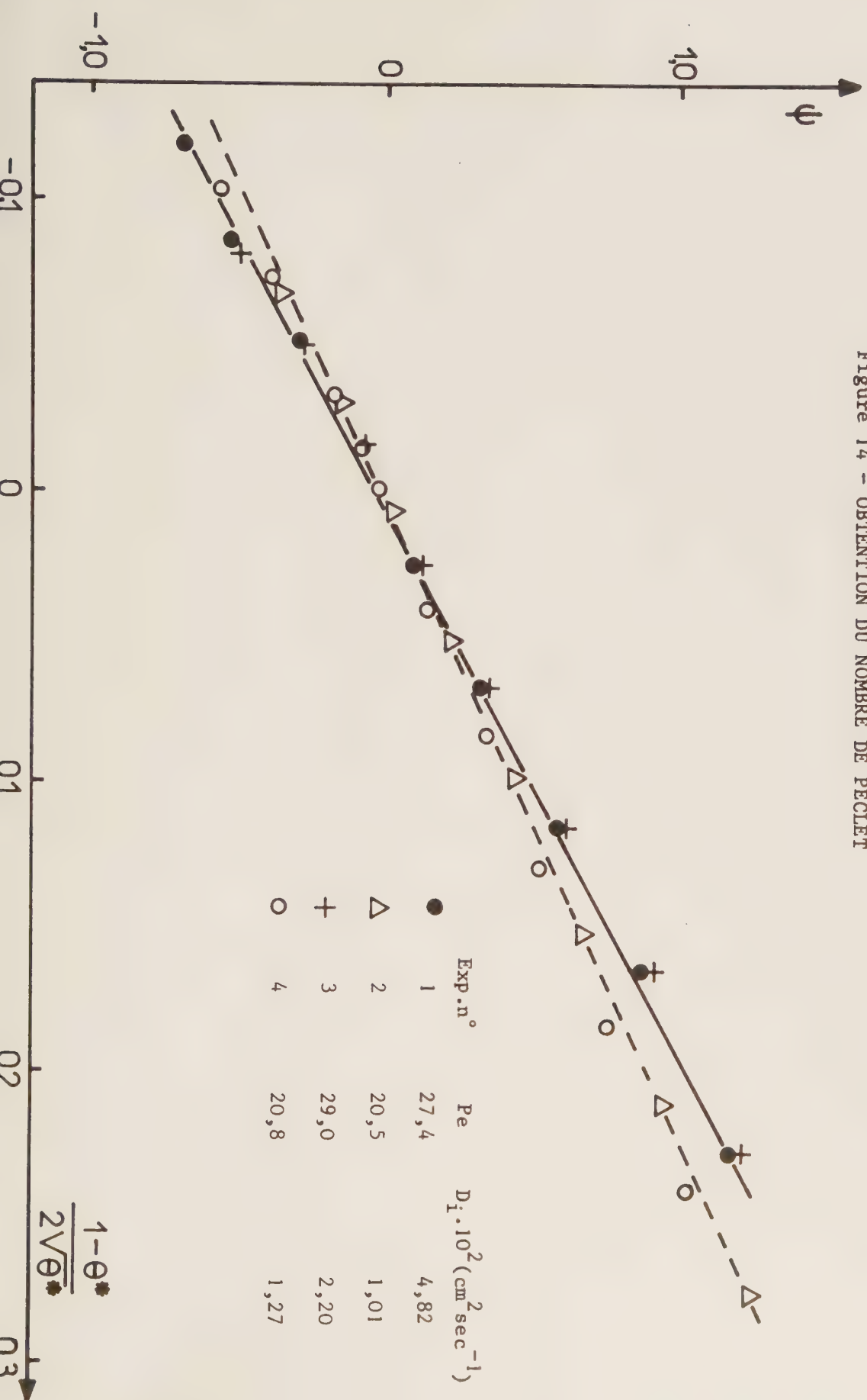
Figure 13 - REPONSE D'UNE COLONNE SOUS FORME $RC1^-$
A UN ECHELON DE CONCENTRATION DE HCl



exp. n°	Débit (ml/min)	d _p (cms)
● 1	4,0	0,045
▲ 2	6,25	"
+ 3	19,5	"
○ 4	20	0,095

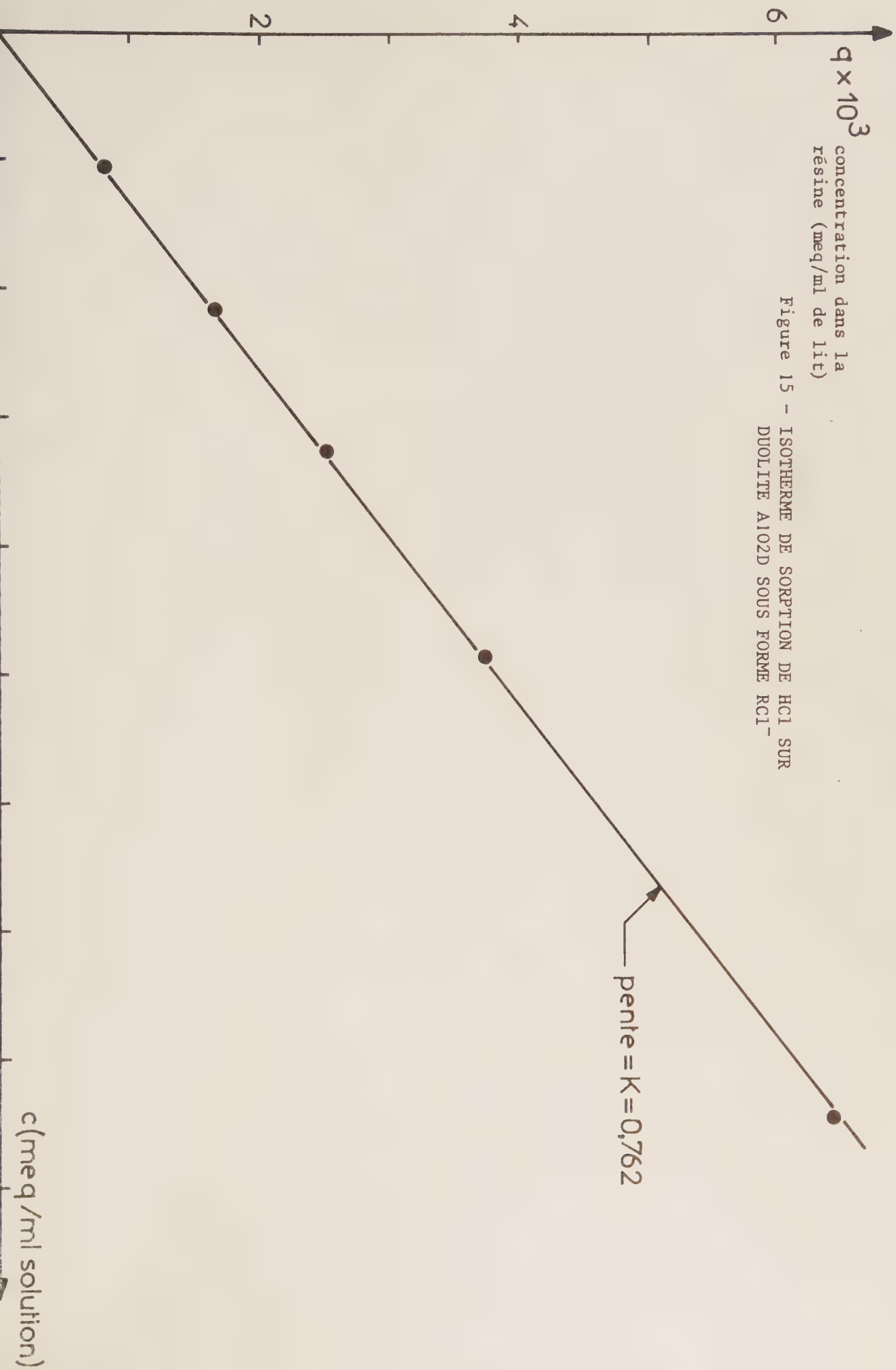
L = 4 cms
 $\phi_{int} = 2,54$ cms
A = 5,05 cm²

Figure 14 - OBTENTION DU NOMBRE DE PECLET



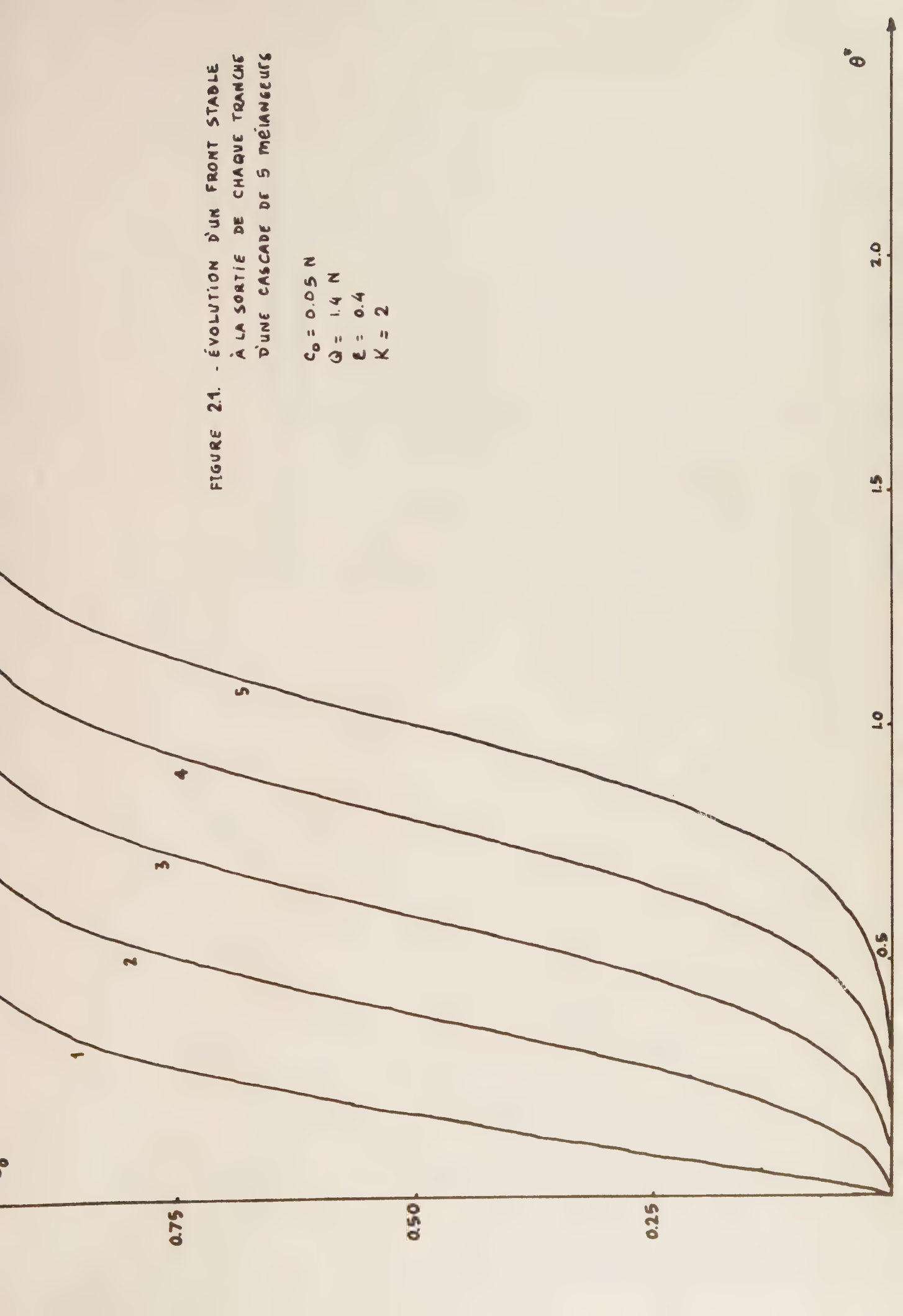
$q \times 10^3$ concentration dans la
résine (meq/ml de lit)

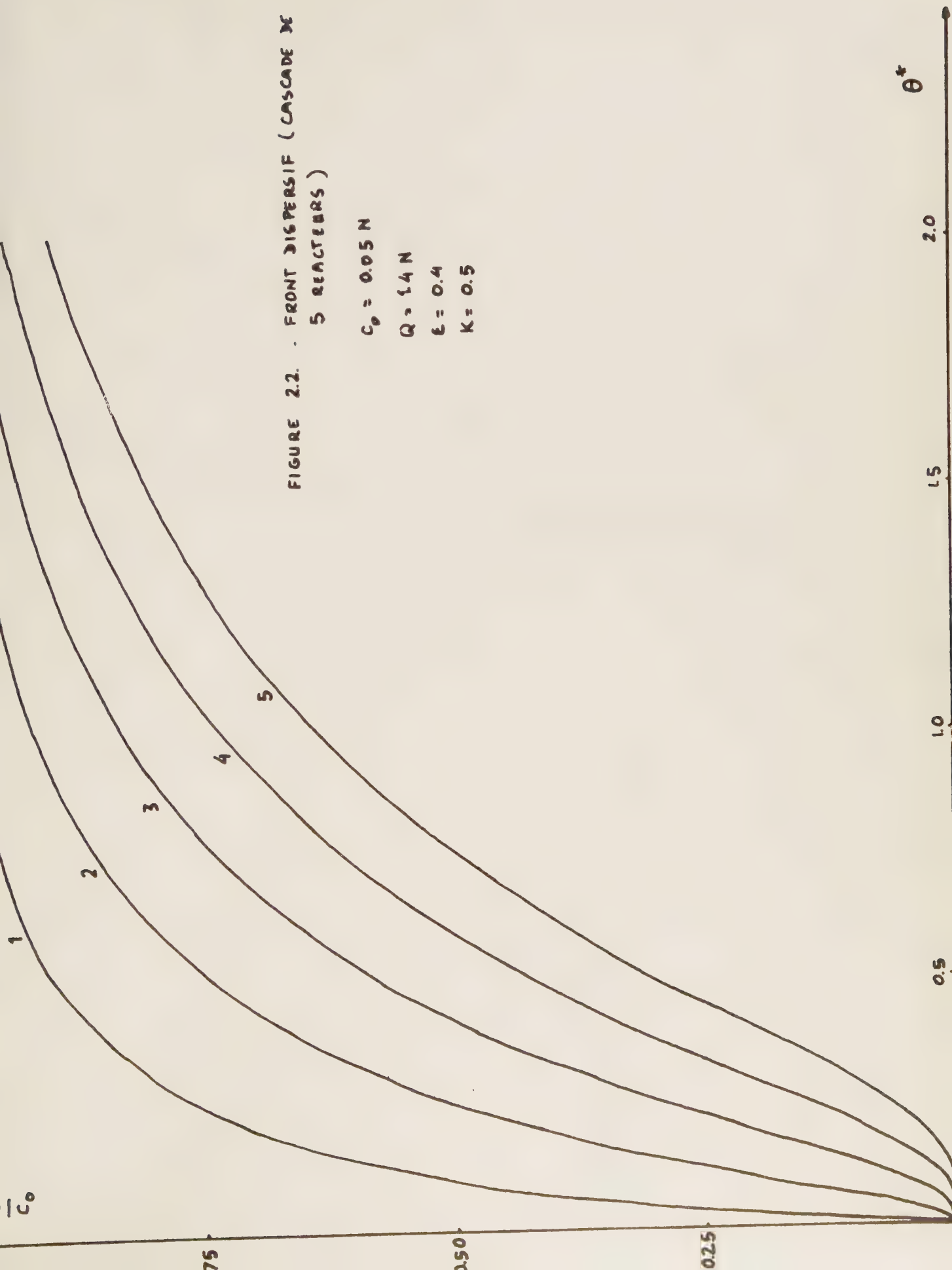
Figure 15 - ISOTHERME DE SORPTION DE HCl SUR
DUOLITE A102D SOUS FORME RCI^-



CHAPITRE 7

ETUDE THEORIQUE DE L'ECHANGE D'IONS EN LIT FIXE





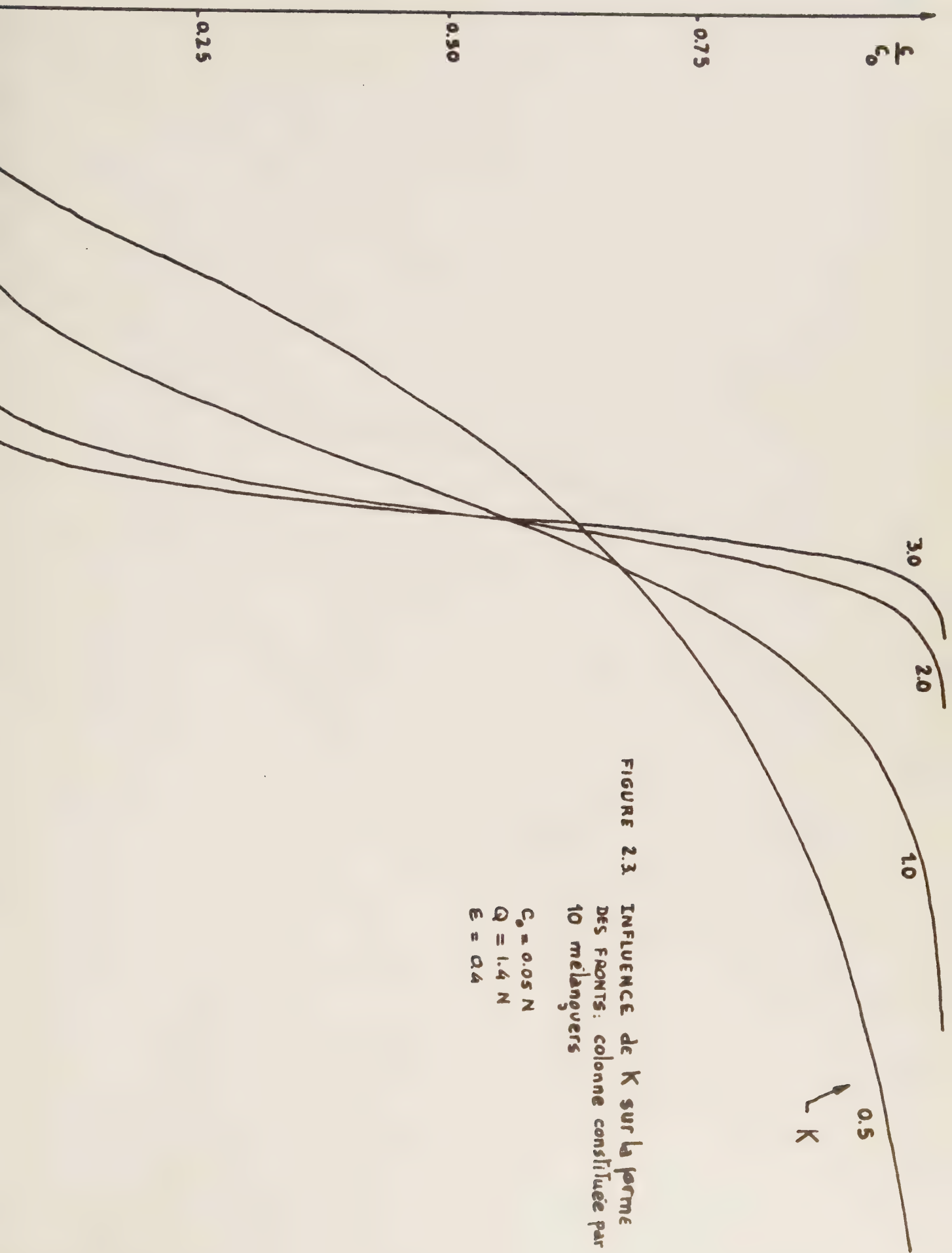


FIGURE 2.3 INFLUENCE de K sur la forme
DES FRONTS: colonne constituée par
10 mélanges

$C_0 = 0.05 \text{ N}$
 $Q = 1.4 \text{ N}$
 $E = 0.4$

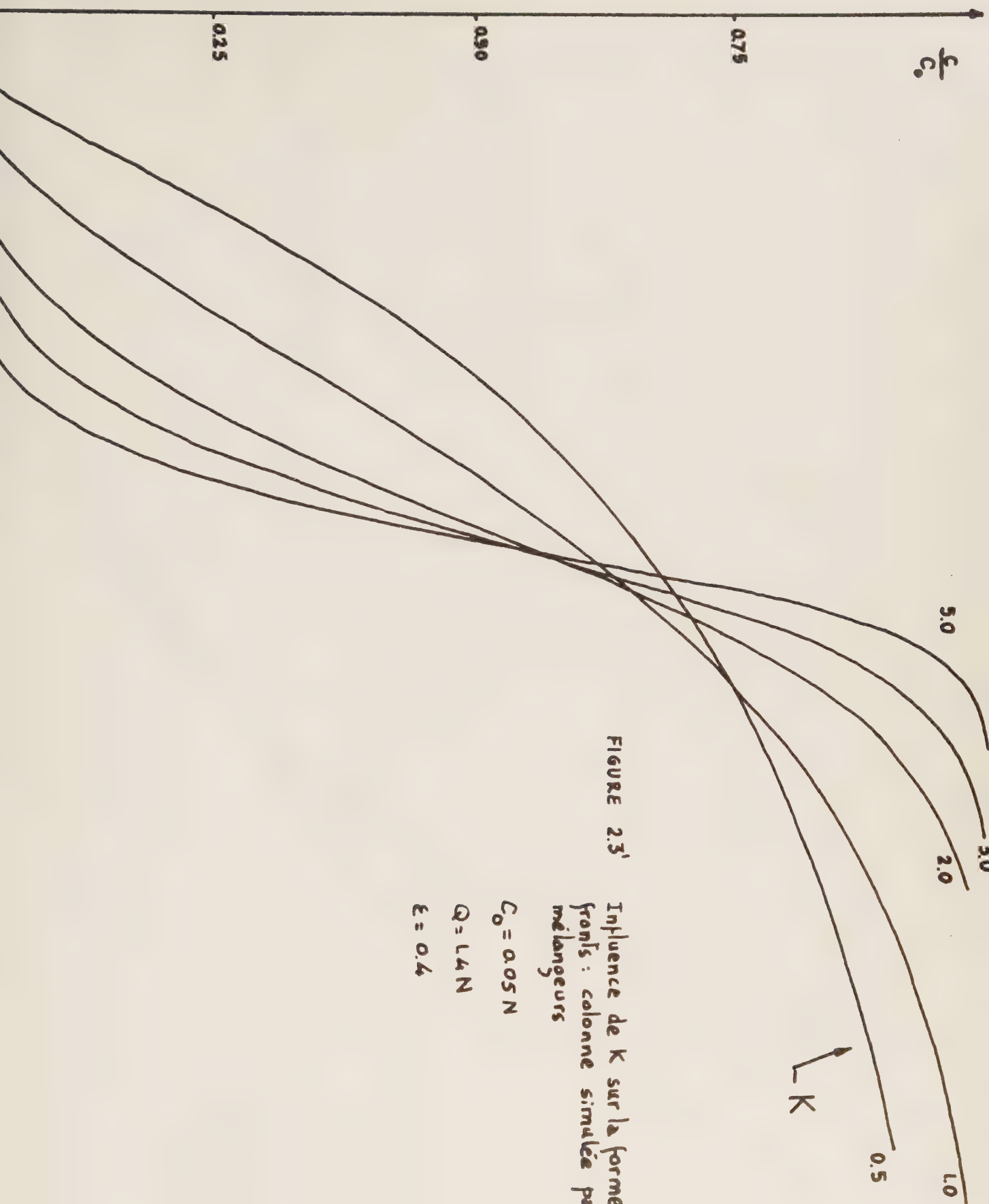


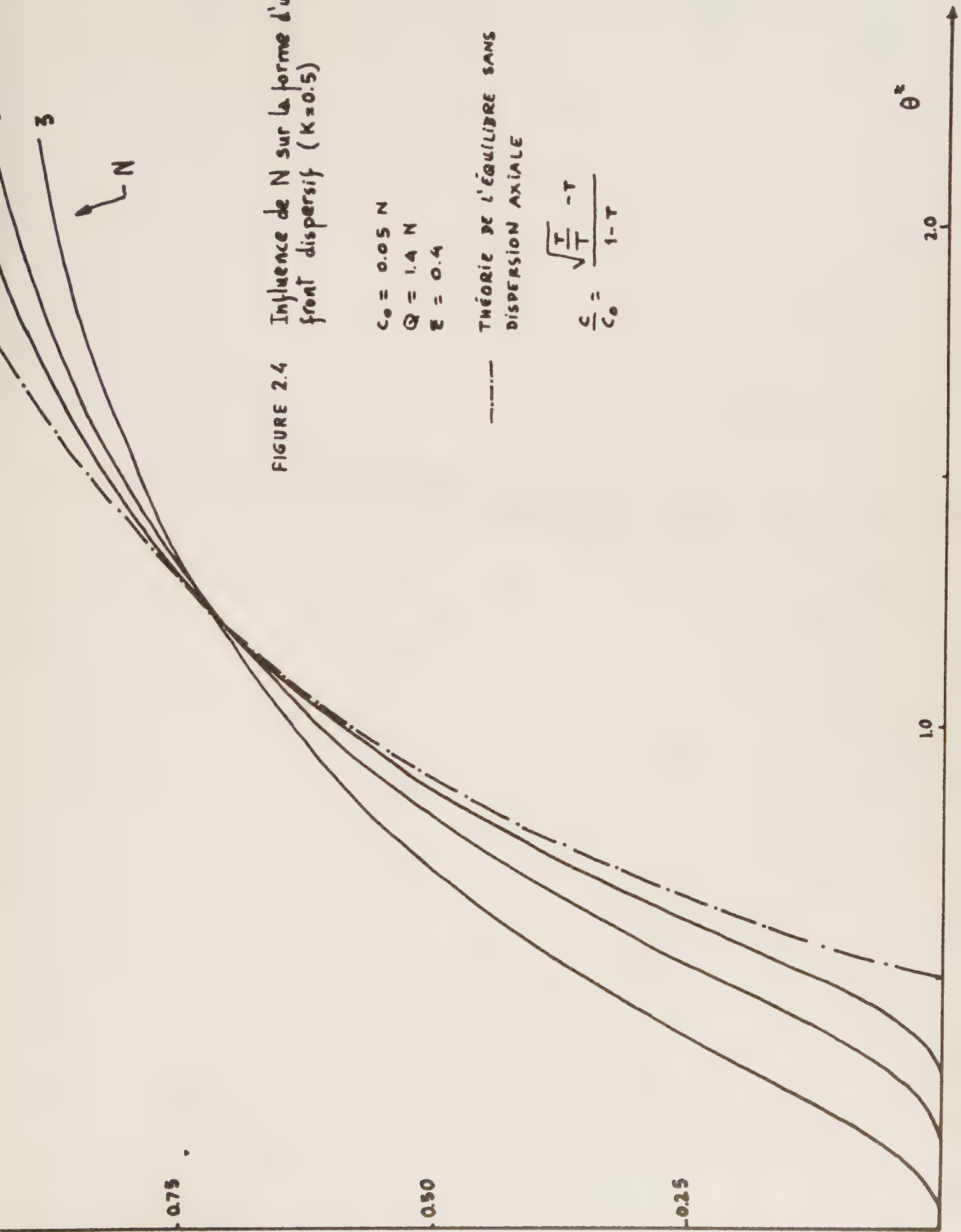
FIGURE 2.3'

Influence de K sur la forme des
fronts : colonne simulée par 3
mélanges

$$C_0 = 0.05 \text{ N}$$

$$Q = 1.4 \text{ N}$$

$$\varepsilon = 0.4$$



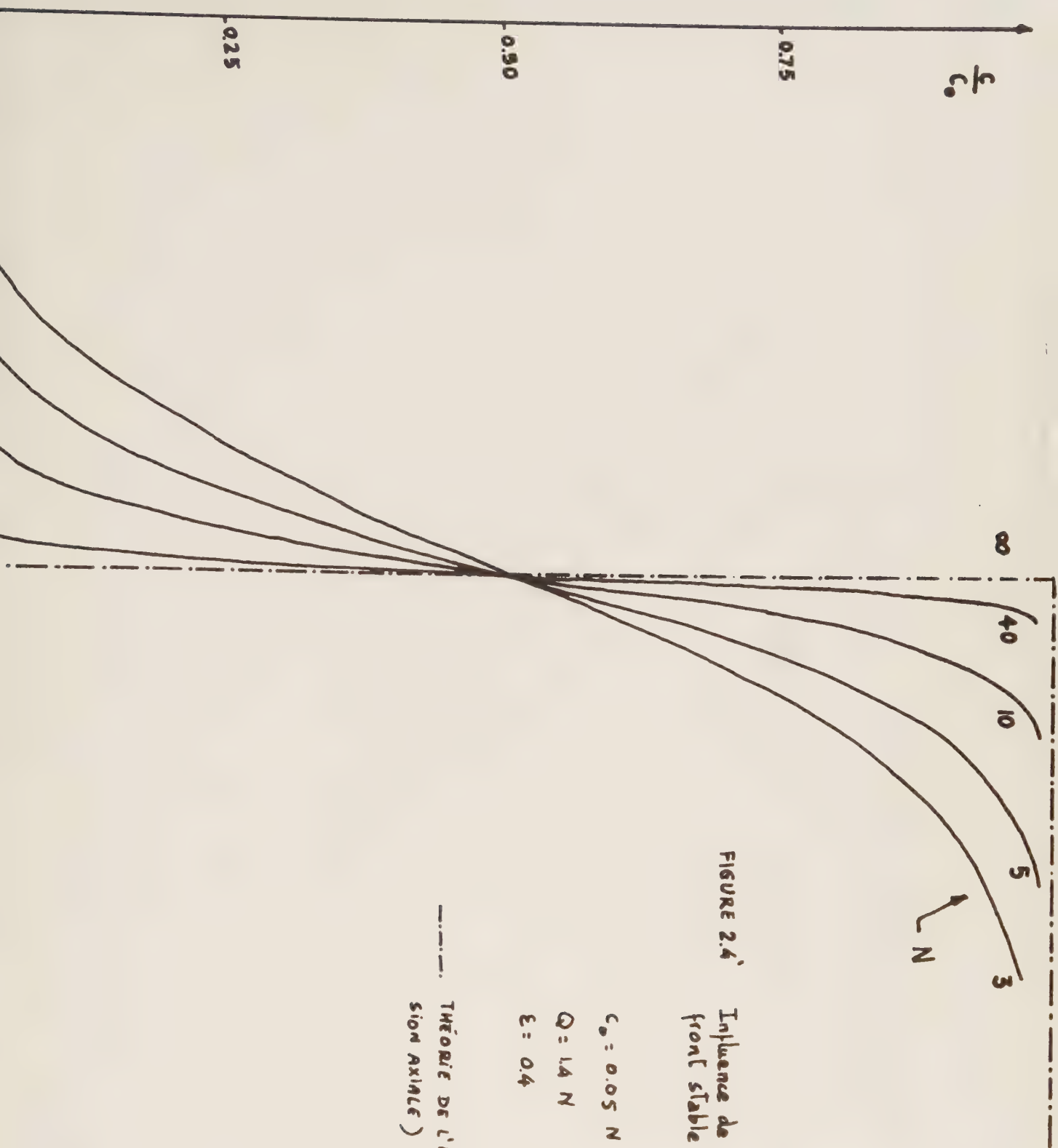


FIGURE 2.4 Influence de N sur la forme d'un front stable ($K=2$)

$$C_0 = 0.05 \text{ N}$$

$$Q = 1.4 \text{ N}$$

$$\varepsilon = 0.4$$

----- THÉORIE DE L'ÉQUILIBRE (SANS DISPERSION AXIALE)

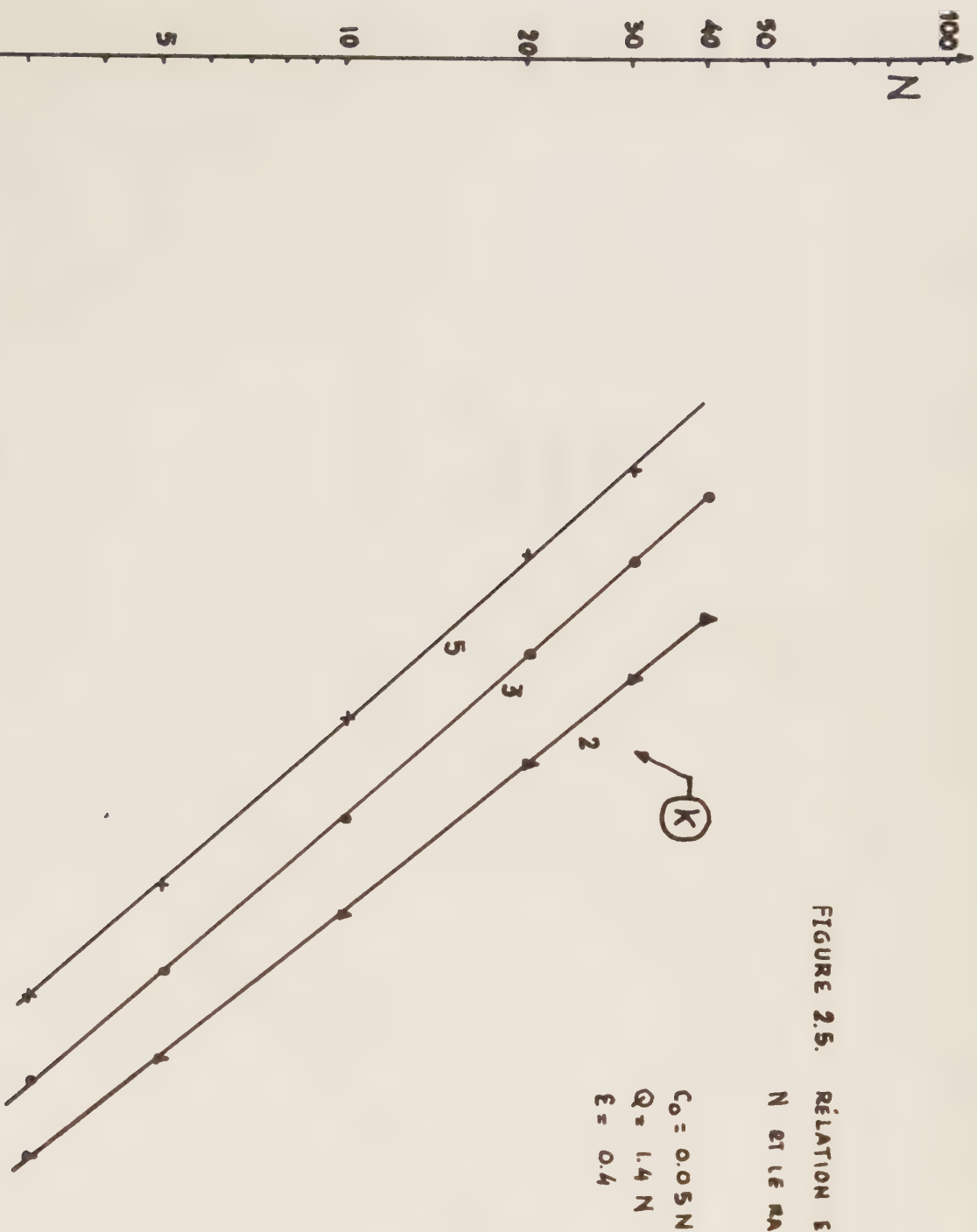
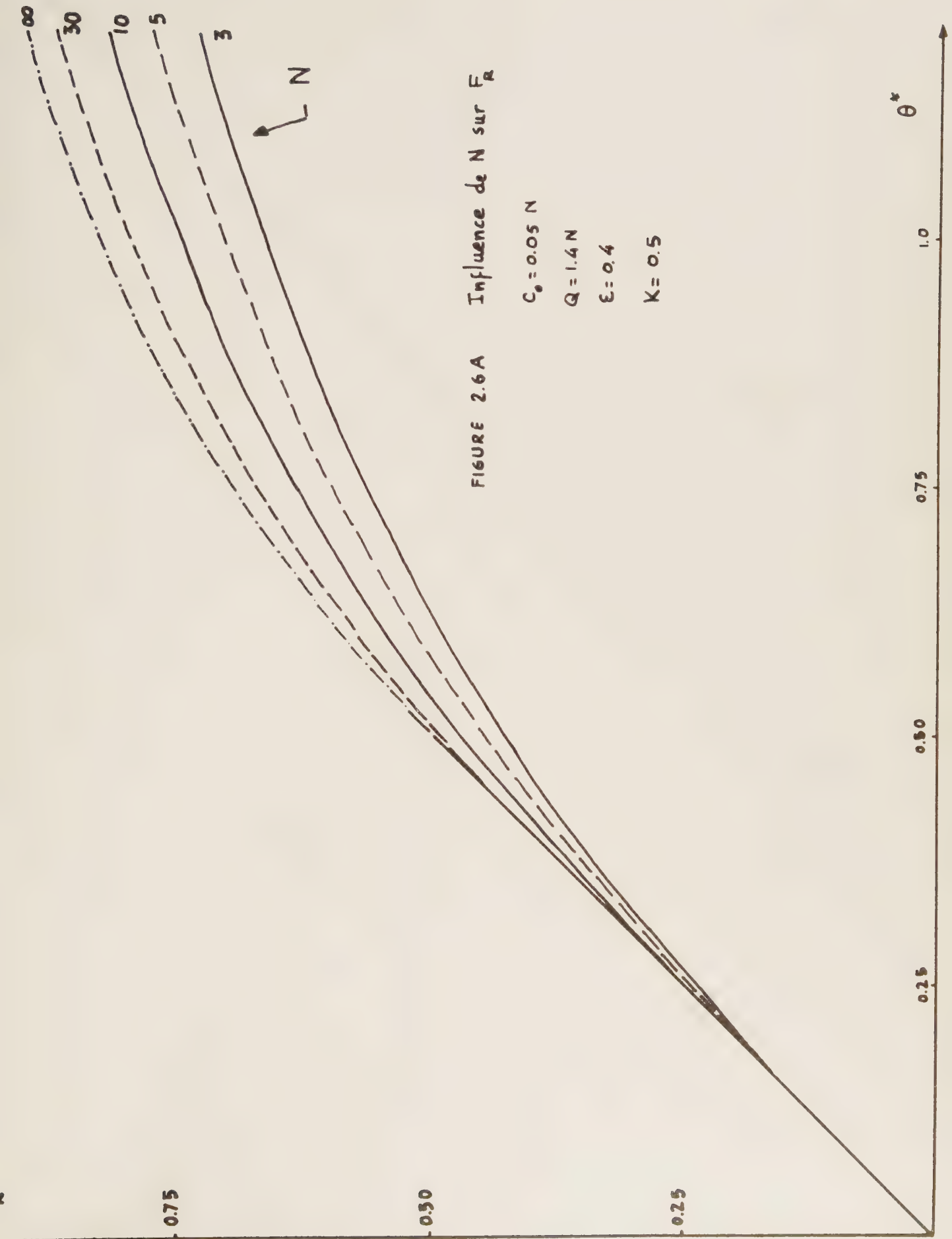


FIGURE 2.5. RÉLATION ENTRE LE NOMBRE DE MÉLANGEURS
N ET LE RAPPORT $Z\varepsilon/L$



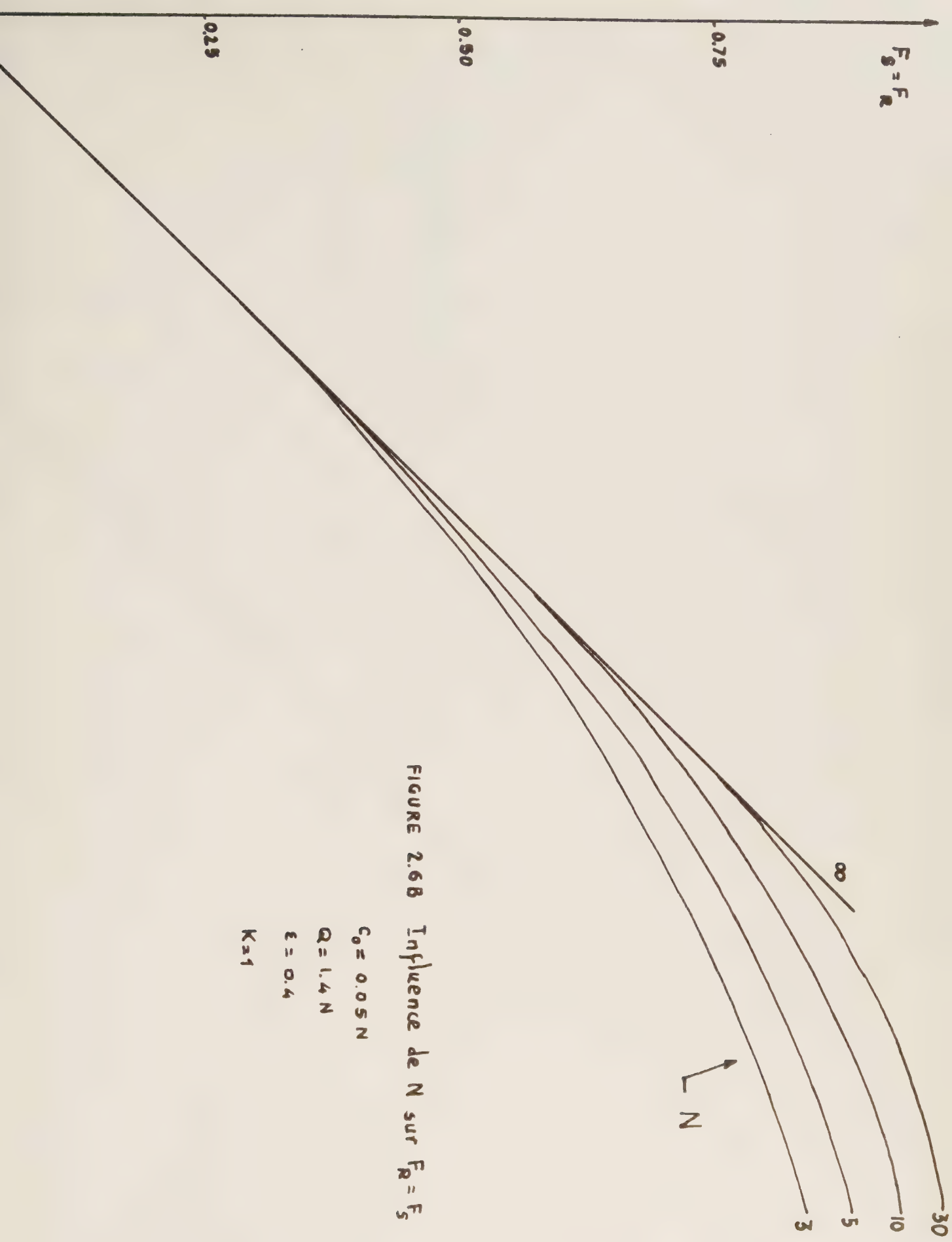


FIGURE 2.6B Influence de N sur $F_R = F_S$

$$C_0 = 0.05 \text{ N}$$

$$Q = 1.4 \text{ N}$$

$$\epsilon = 0.4$$

$$K = 1$$

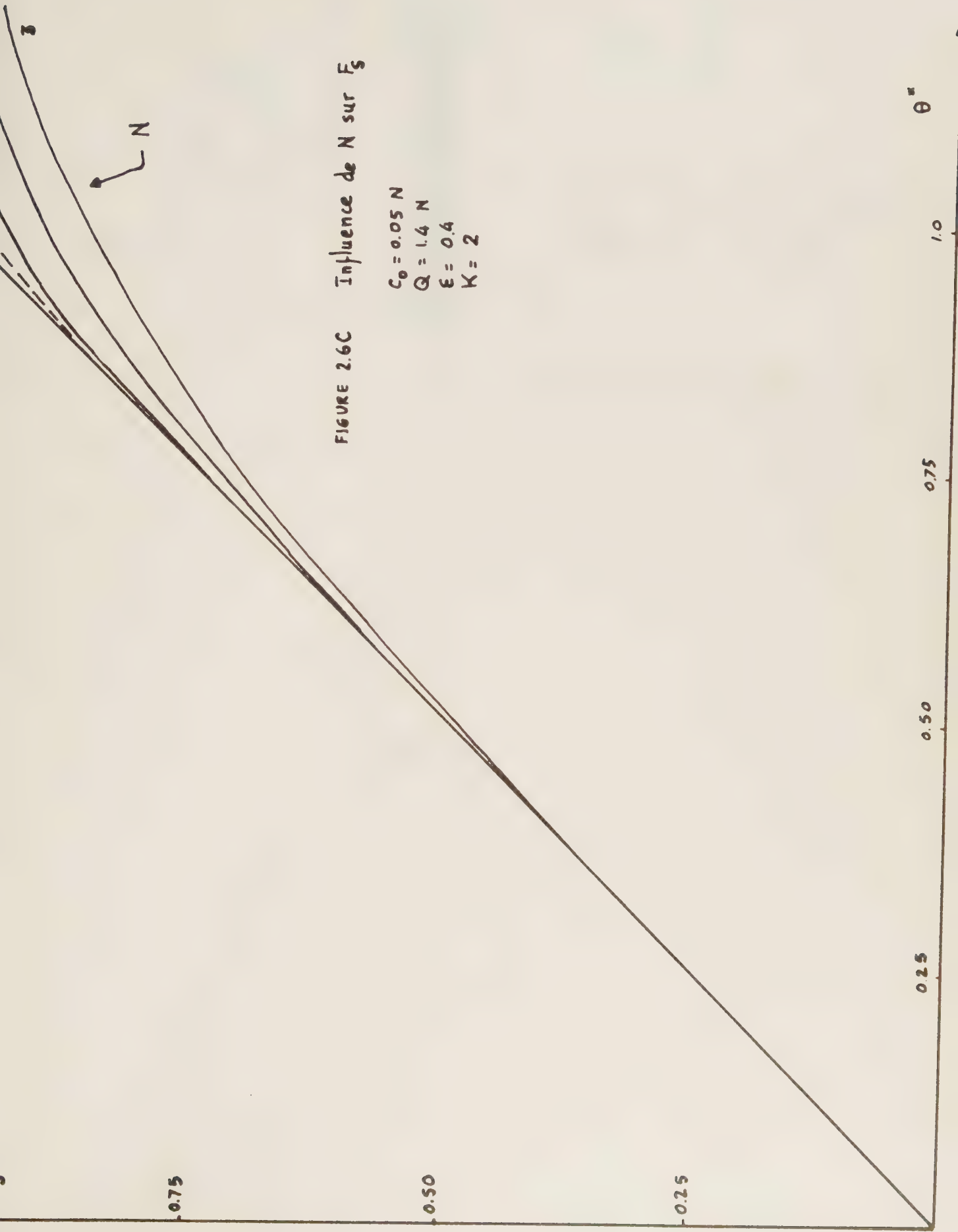


FIGURE 2.6C Influence de N sur F_s

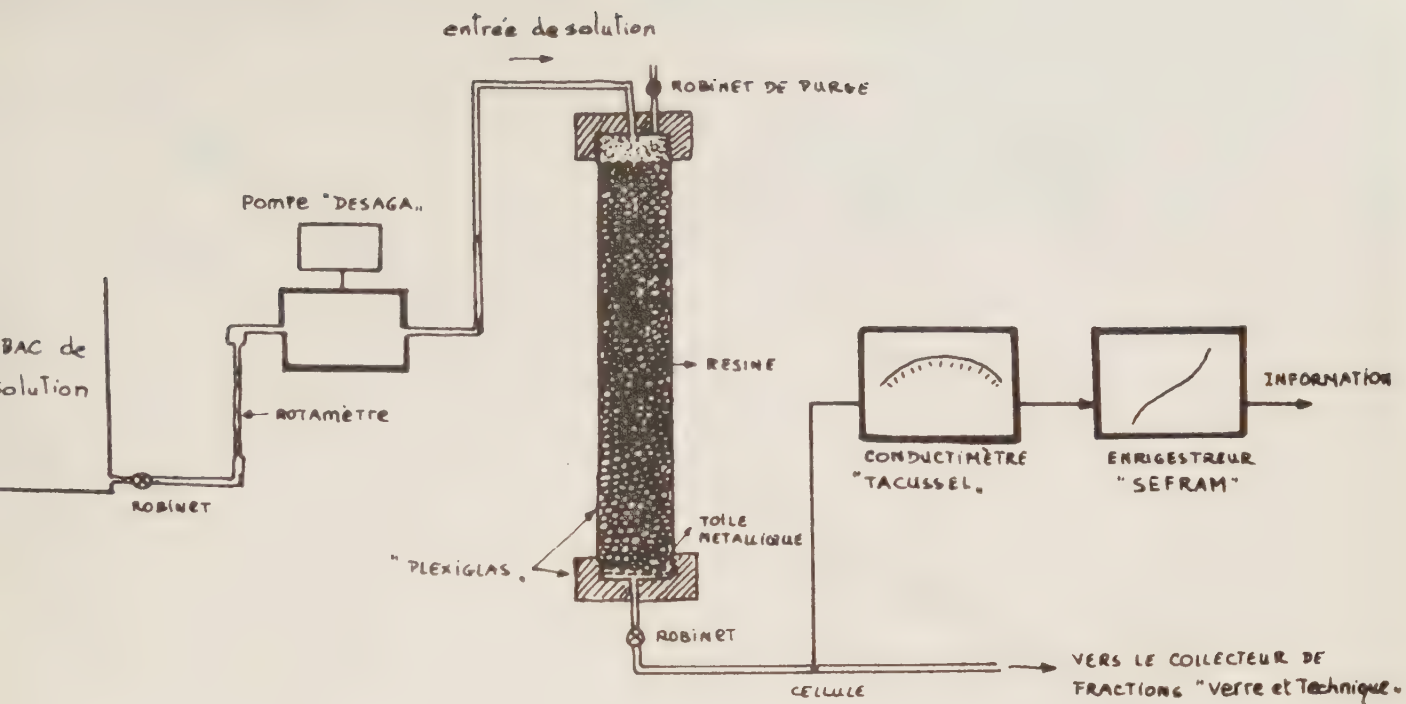
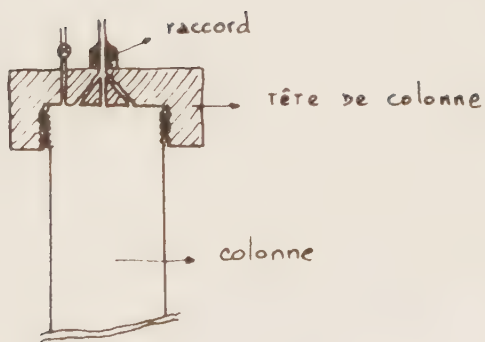
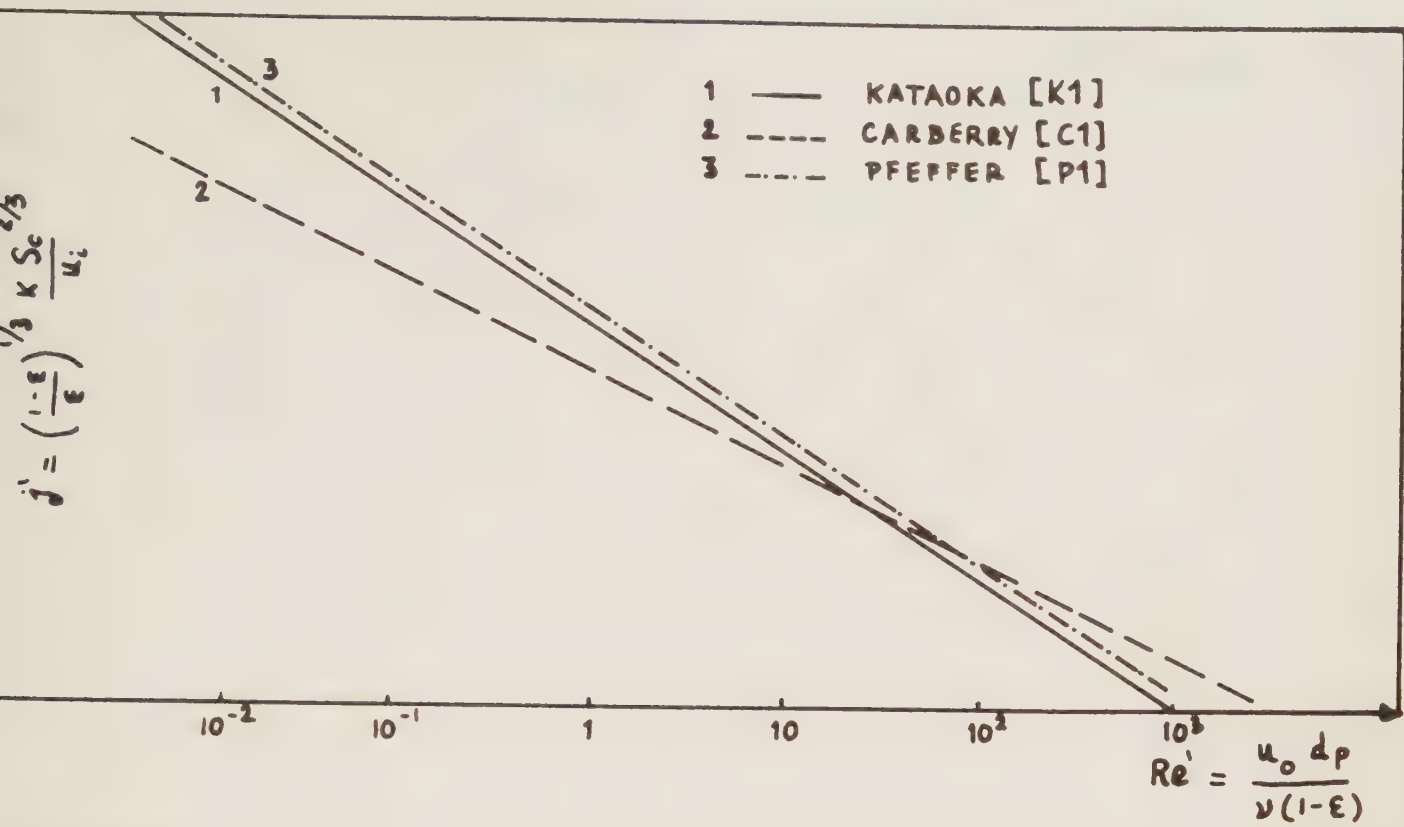


Figure 3.1. Schéma de l'installation



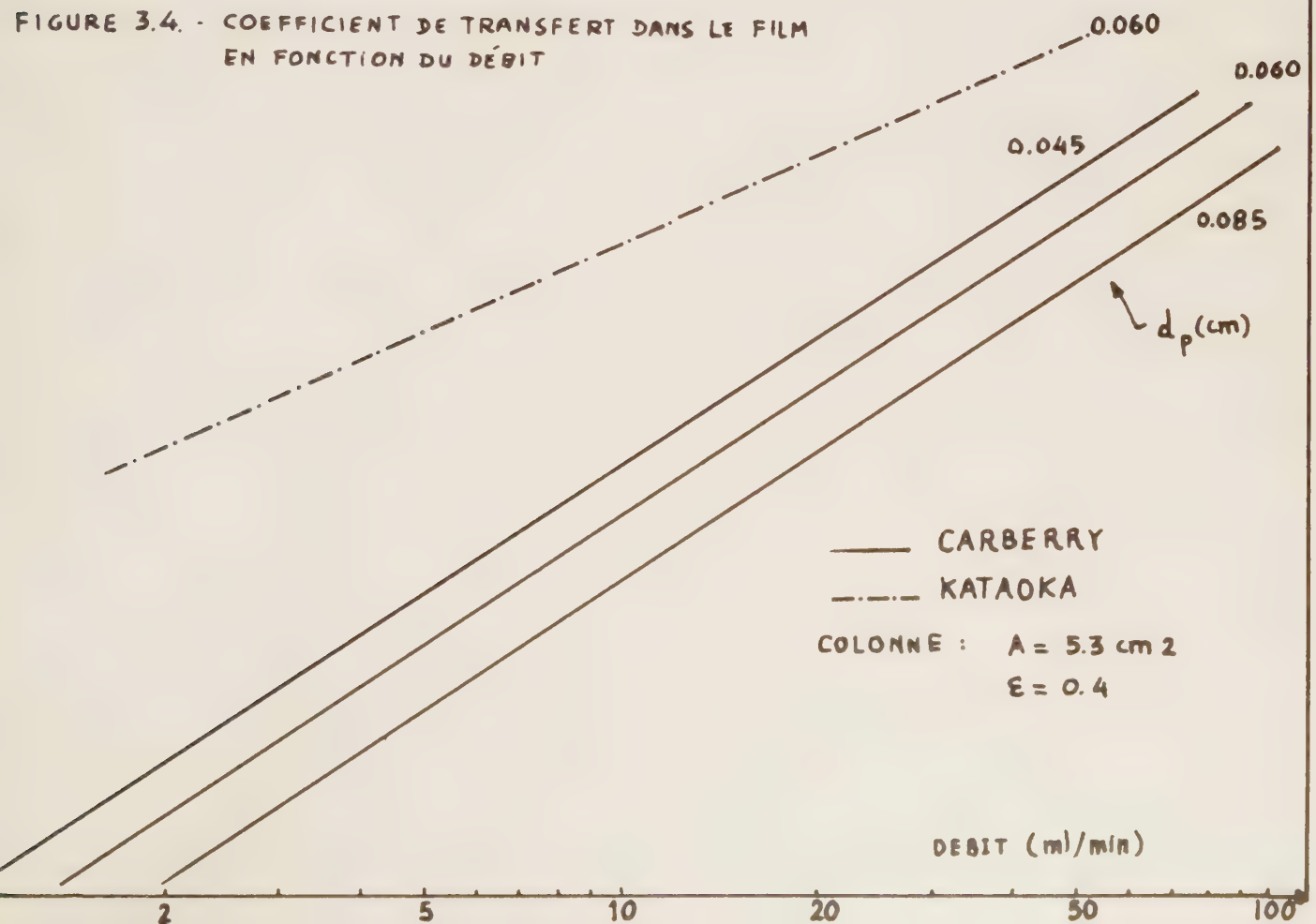
DÉTAIL 1. Tête de colonne

FIGURE 3.2 - CORRÉLATIONS THÉORIQUES POUR LE TRANSFERT DE MATIÈRE DANS LE FILM



(cm sec⁻¹)

FIGURE 3.4 - COEFFICIENT DE TRANSFERT DANS LE FILM EN FONCTION DU DÉBIT



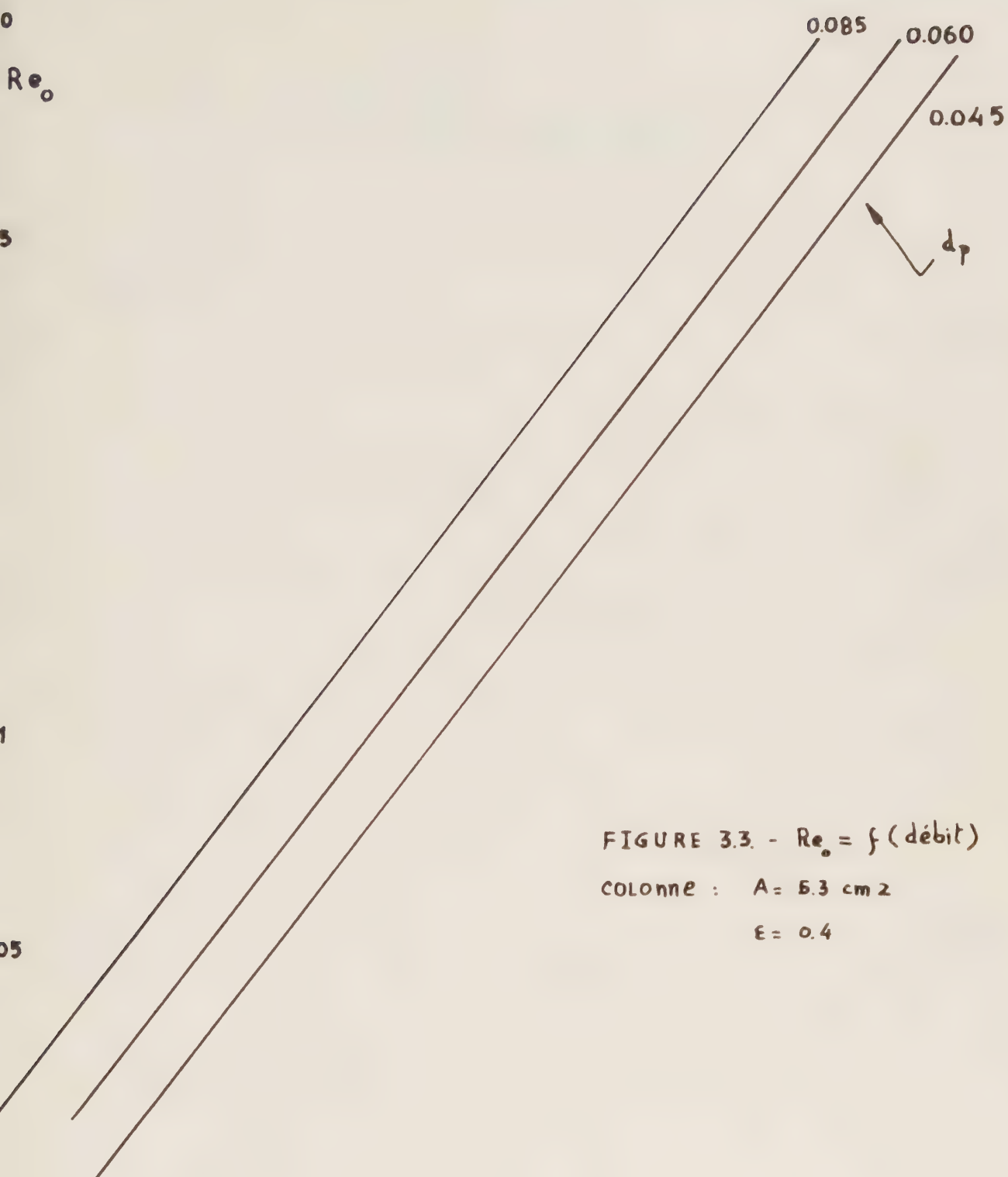


FIGURE 3.3. - $Re_o = f(\text{débit})$

COLONNE : $A = 5.3 \text{ cm}^2$

$\epsilon = 0.4$

DEBIT (ml/min)

2

5

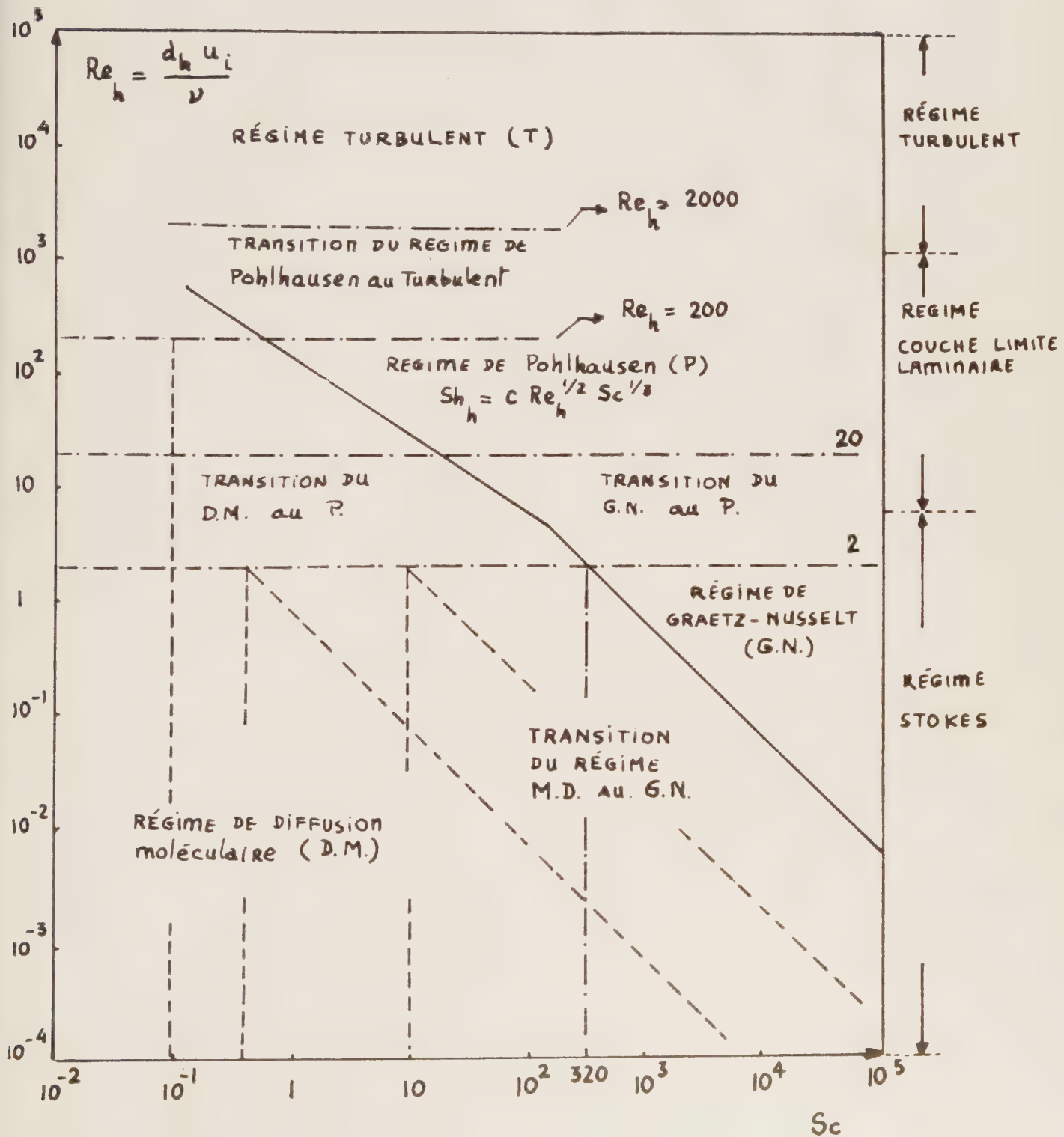
10

20

50

100

FIGURE 3.5. - DIFFÉRENTS RÉGIMES D'ÉCOULEMENT
ET DE TRANSFERT DE MATIÈRE.



$\frac{c}{c_0}$

0.75

0.50

0.25

FIGURE 3.6. VÉRIFICATION DU MODÈLE (DISPERSION AXIALE, DIFFUSION
EXTÉRIEURE ET DIFFUSION INTÉRIEURE)

COLONNE : $L = 16.5 \text{ cm}$ $A = 5.3 \text{ cm}^2$ $d_p = 0.06 \text{ cm}$ ROH^-
SOLUTION : HCl $\pm 0.28 \text{ N}$
DÉBIT (ml/min) POINTS CALCULÉS POINTS EXPÉRIMENTAUX

1. 50

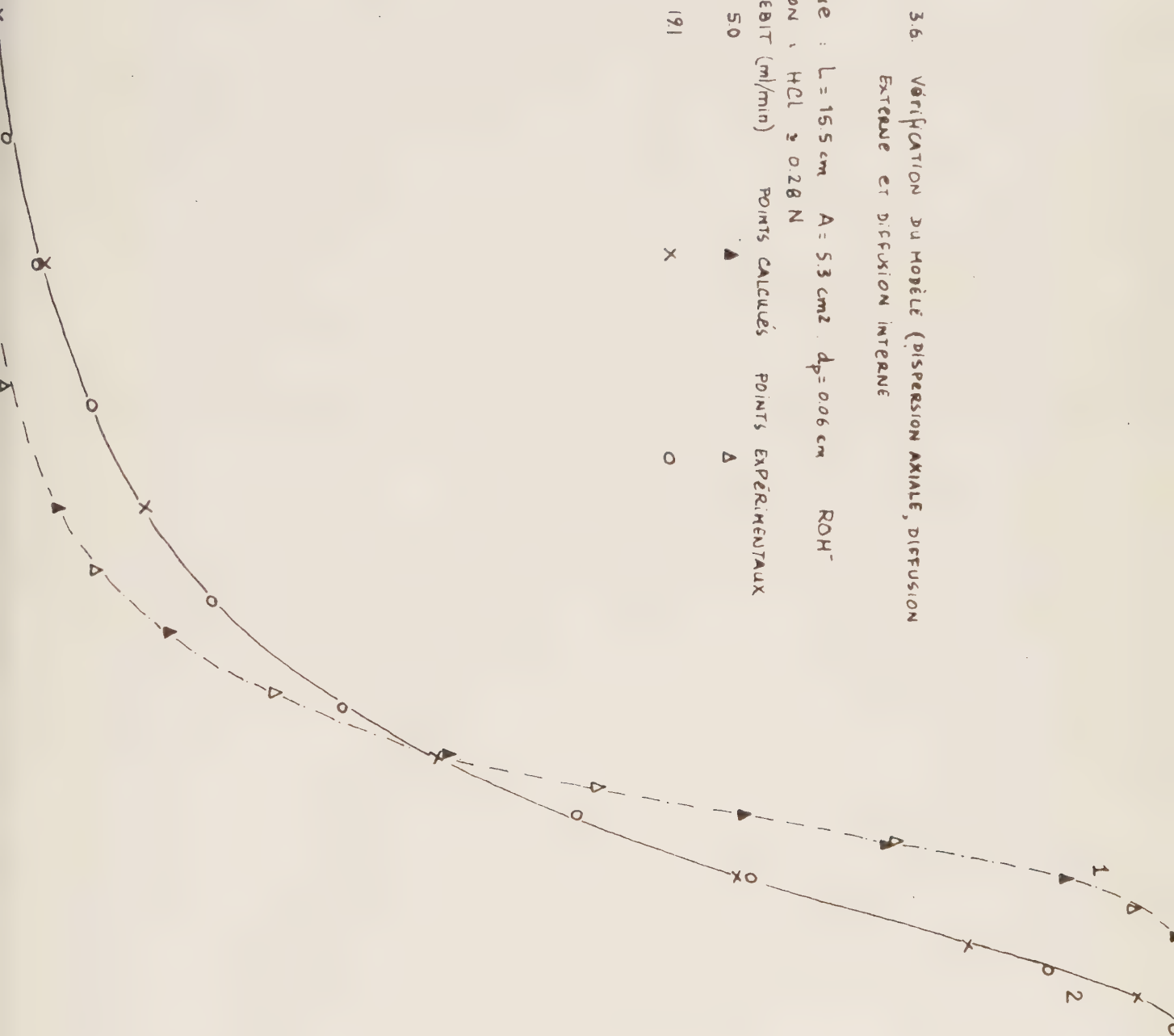
▲

△

2. 191

X

○



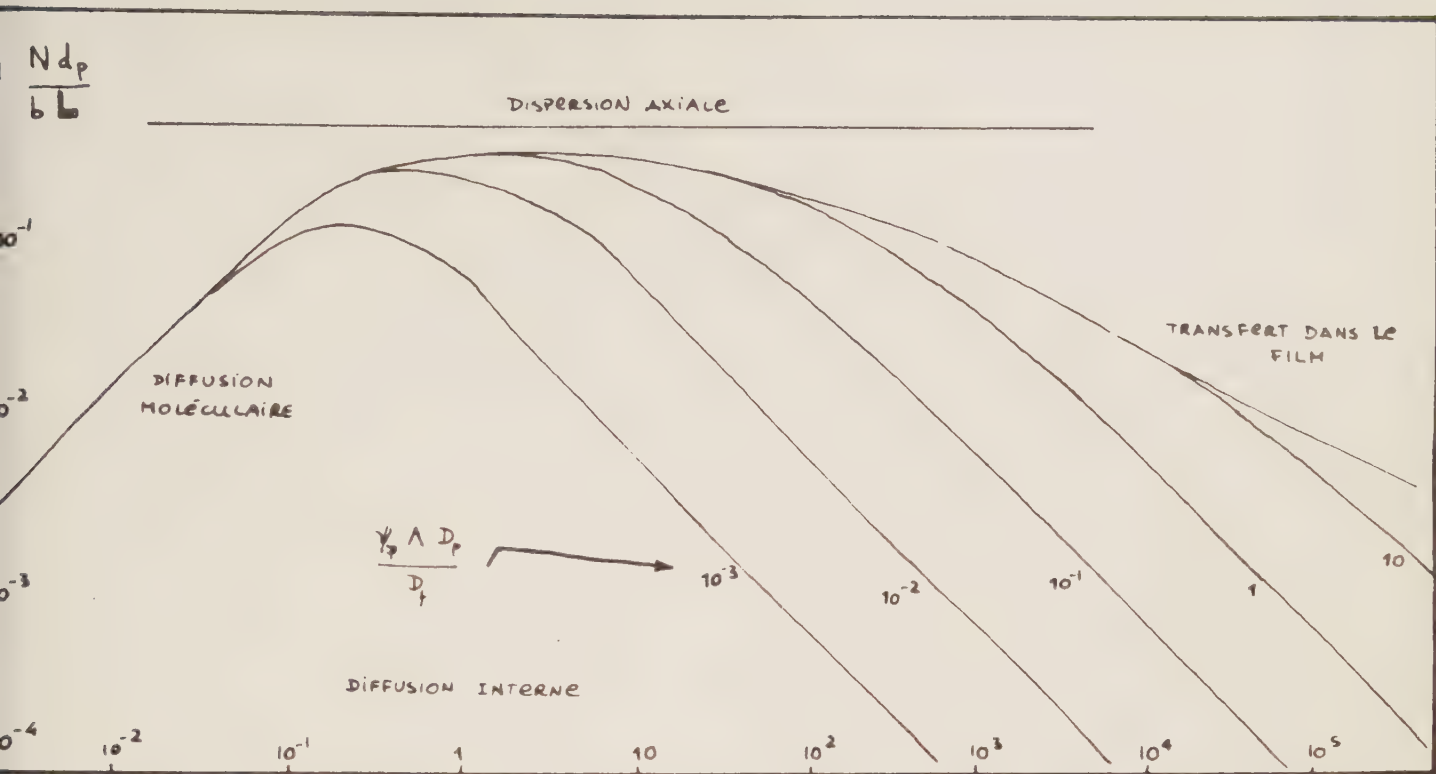


FIGURE A1 - PRÉVISION DU MÉCANISME PRÉDOMINANTE
DANS UNE OPÉRATION D'ÉCHANGE D'IONS

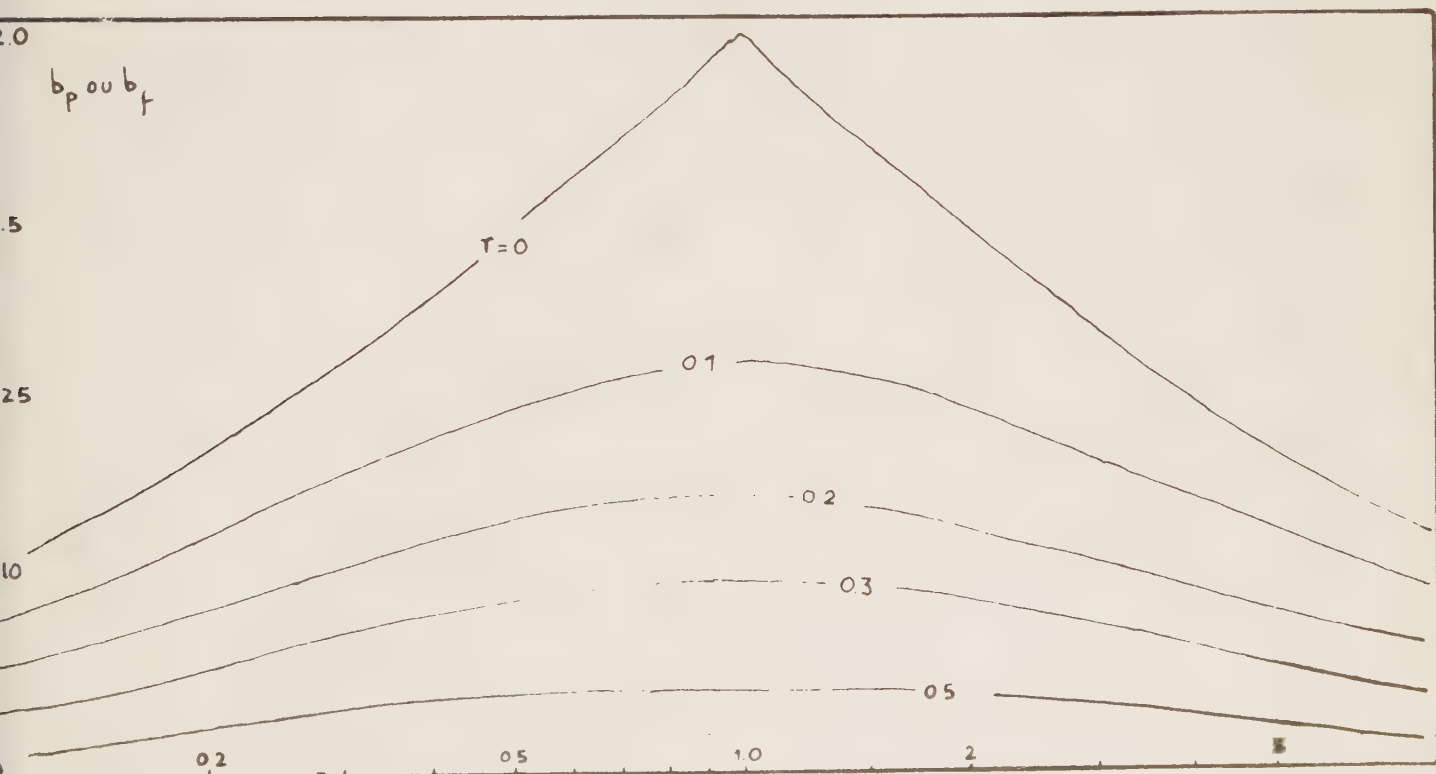
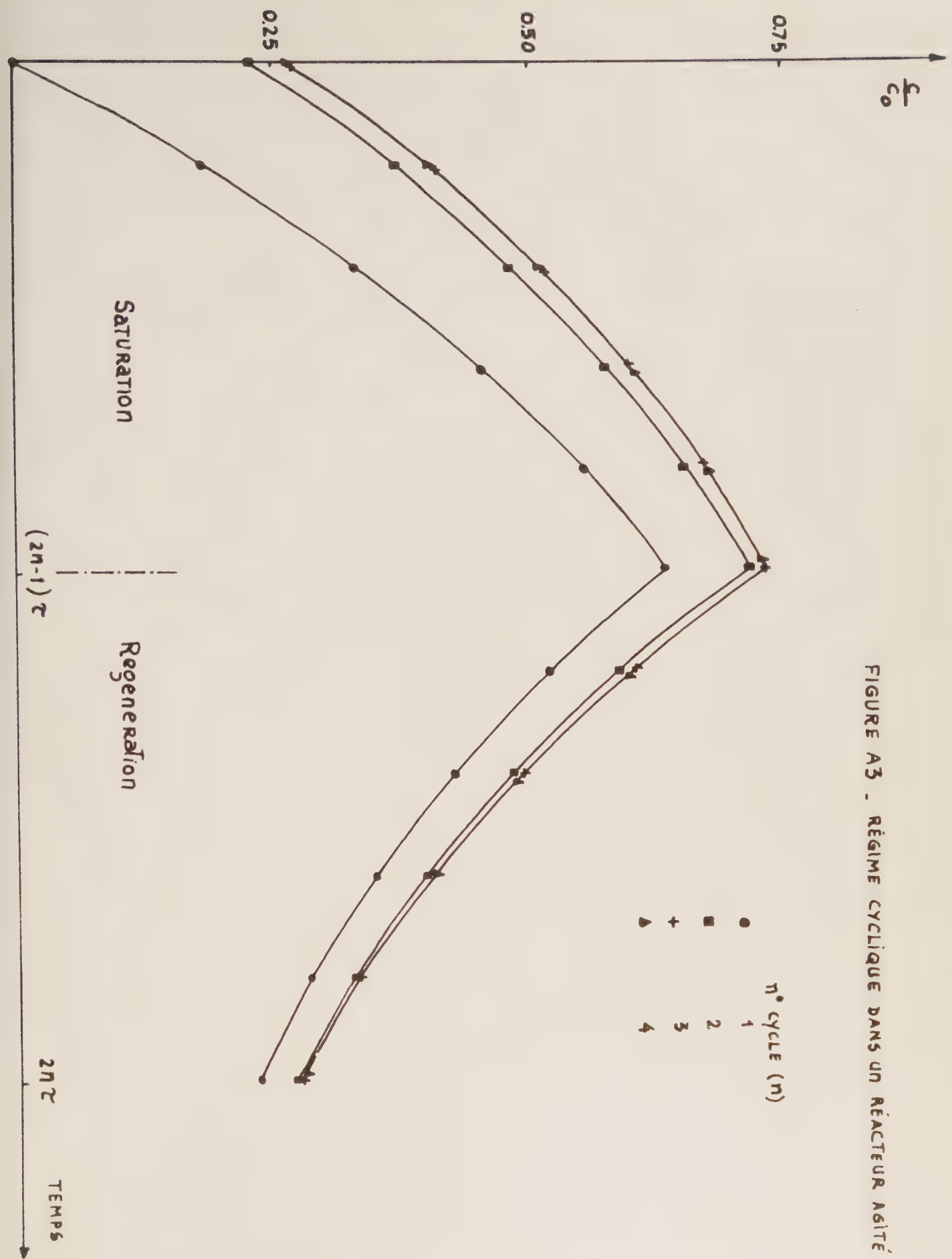


FIGURE 1B - CALCUL DU FACTEUR CORRÉCTIF $\underline{b}$

$$\zeta = \gamma_p \Lambda \frac{K_p}{K_f}$$

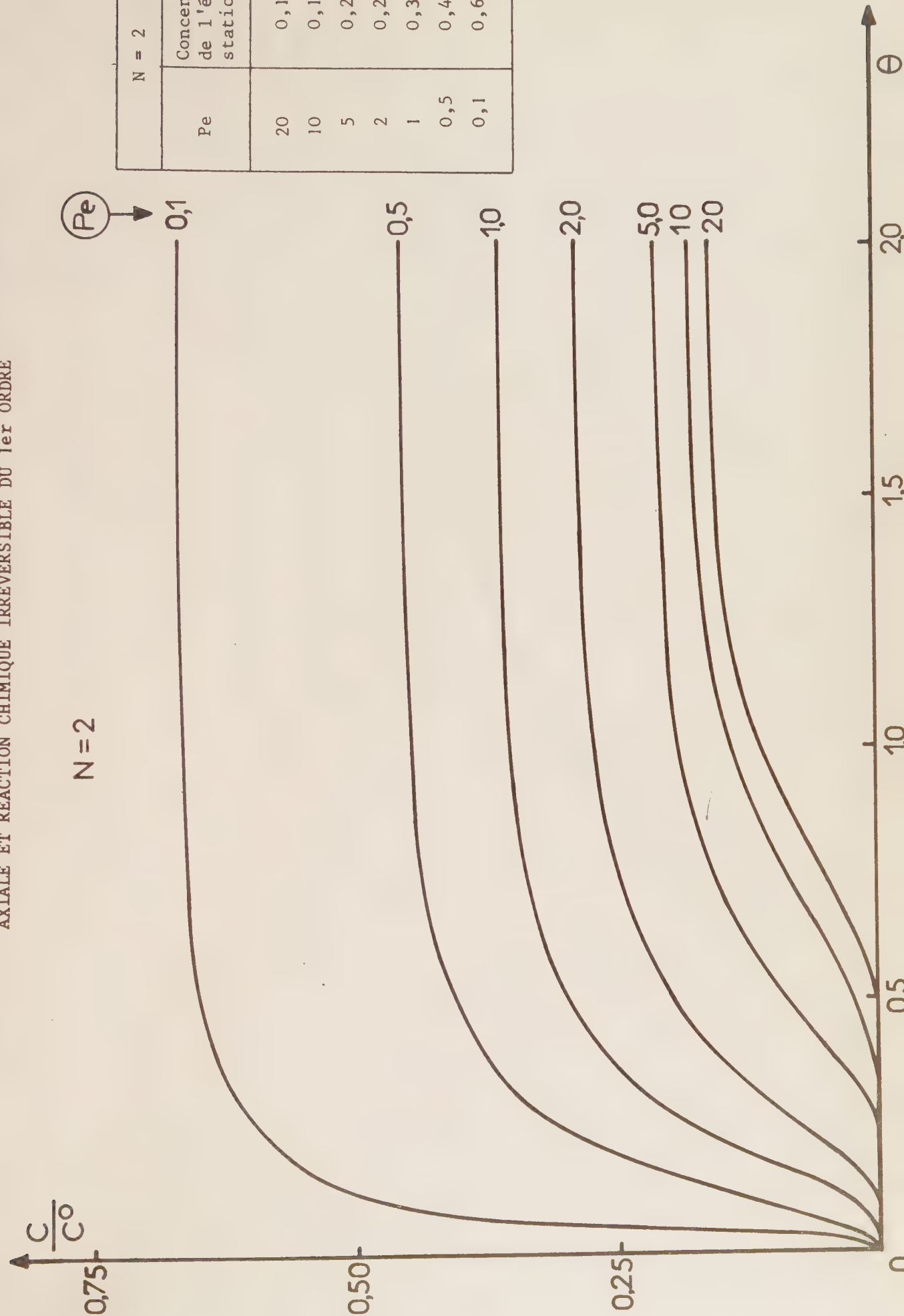
FIGURE A3 - RÉGIME CYCLIQUE DANS UN RÉACTEUR AGITÉ



CHAPITRE 8

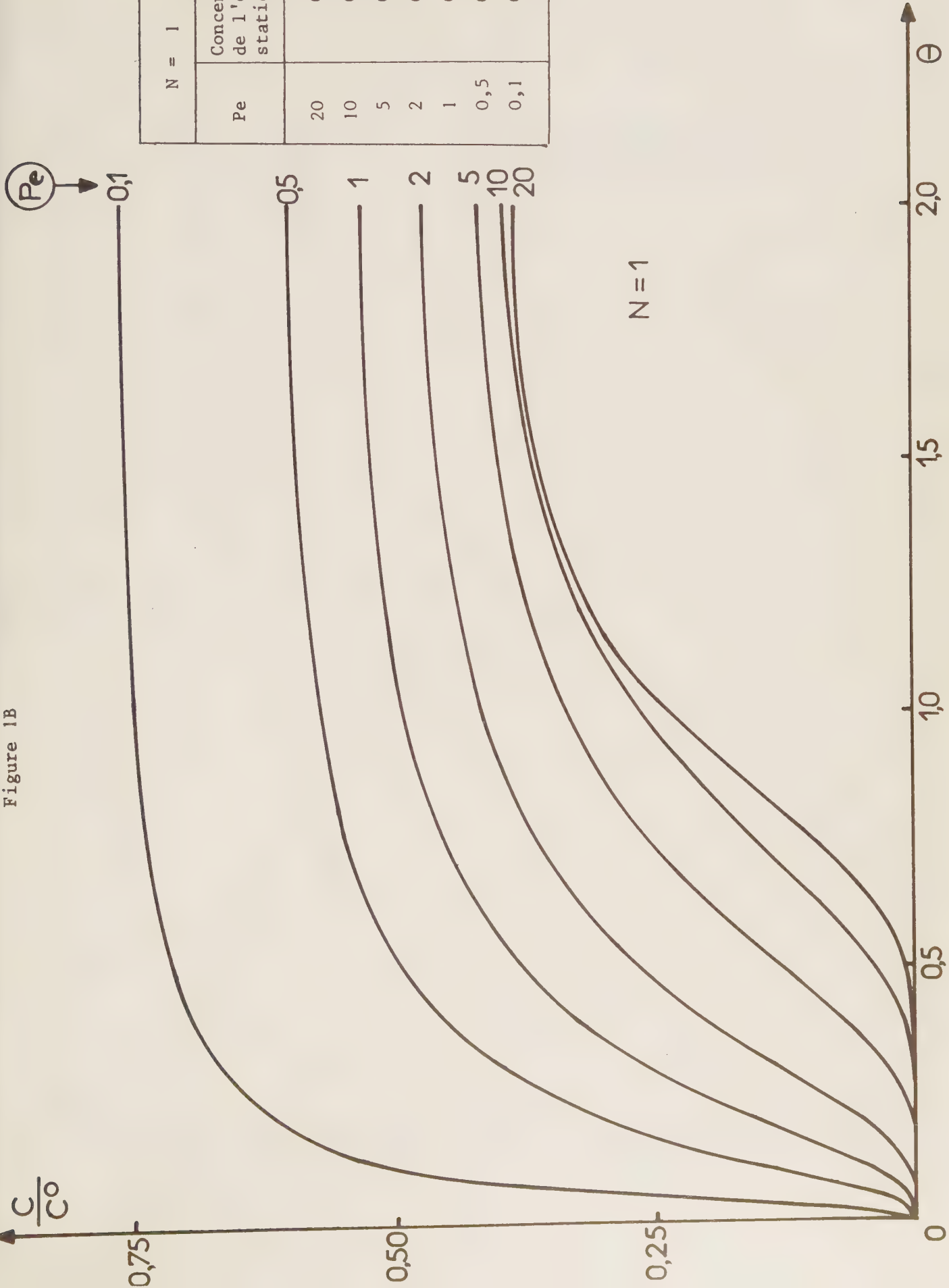
MODELE MATHEMATIQUE D'UN REACTEUR EN LIT FIXE AVEC DISPERSION AXIALE
ET REACTION IRREVERSIBLE DU 1^{er} ORDRE, SOLUTION DU REGIME TRANSITOIRE

Figure 1A - SOLUTIONS DU REGIME TRANSITOIRE DANS UN REACTEUR PISTON AVEC DISPERSION
AXIALE ET REACTION CHIMIQUE IRREVERSIBLE DU 1er ORDRE



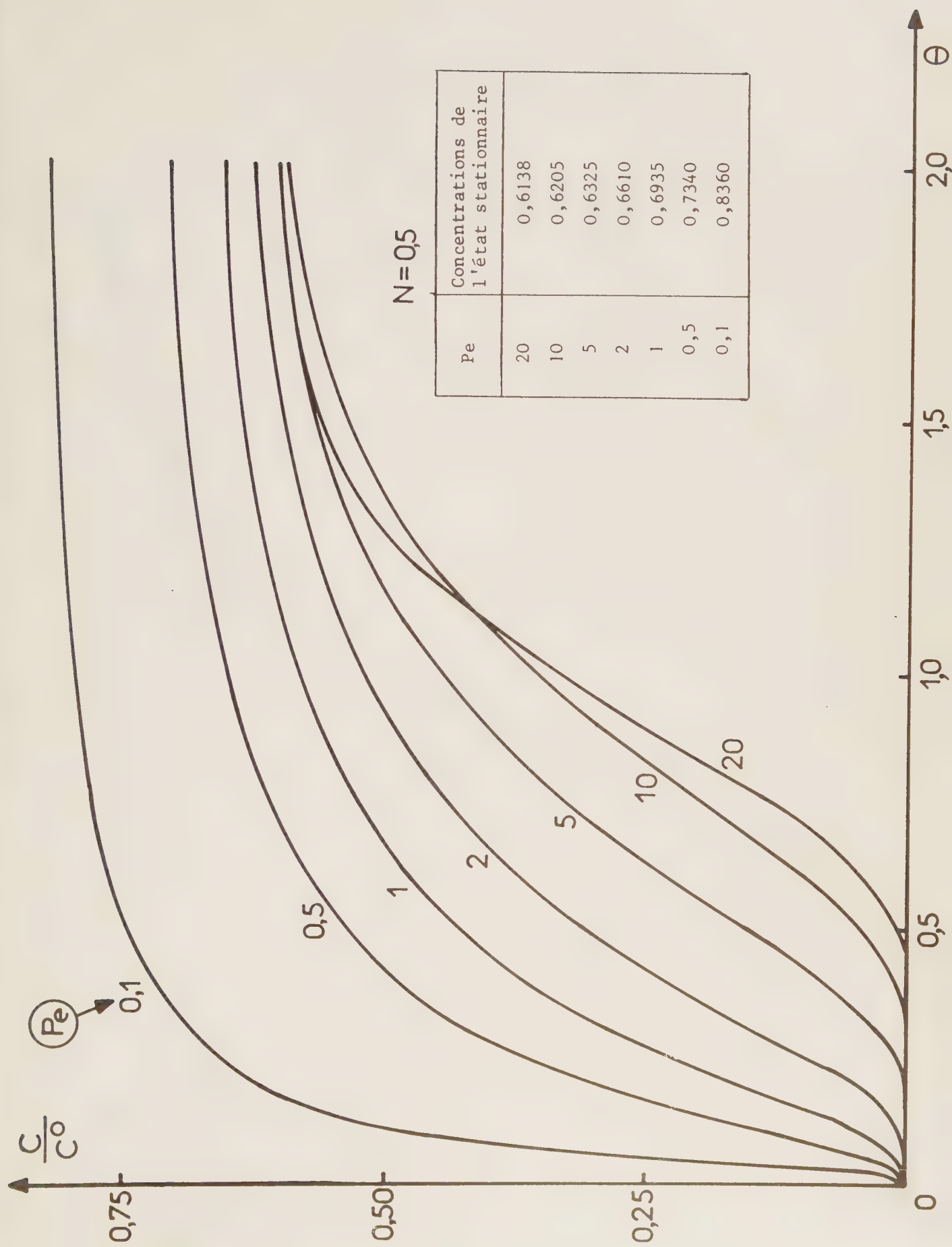
N = 2		
Pe	Concentration de l'état stationnaire	
20	0,1600	
10	0,1812	
5	0,2163	
2	0,2905	
1	0,3680	
0,5	0,4580	
0,1	0,6700	

Figure 1B



N = 1	
Pe	Concentrations de l'état stationnaire
20	0,385
10	0,400
5	0,426
2	0,481
1	0,539
0,5	0,607
0,1	0,763

Figure 1C



$N = 0.5$

Pe	Concentrations de l'état stationnaire
20	0,6138
10	0,6205
5	0,6325
2	0,6610
1	0,6935
0,5	0,7340
0,1	0,8360

Figure 1D

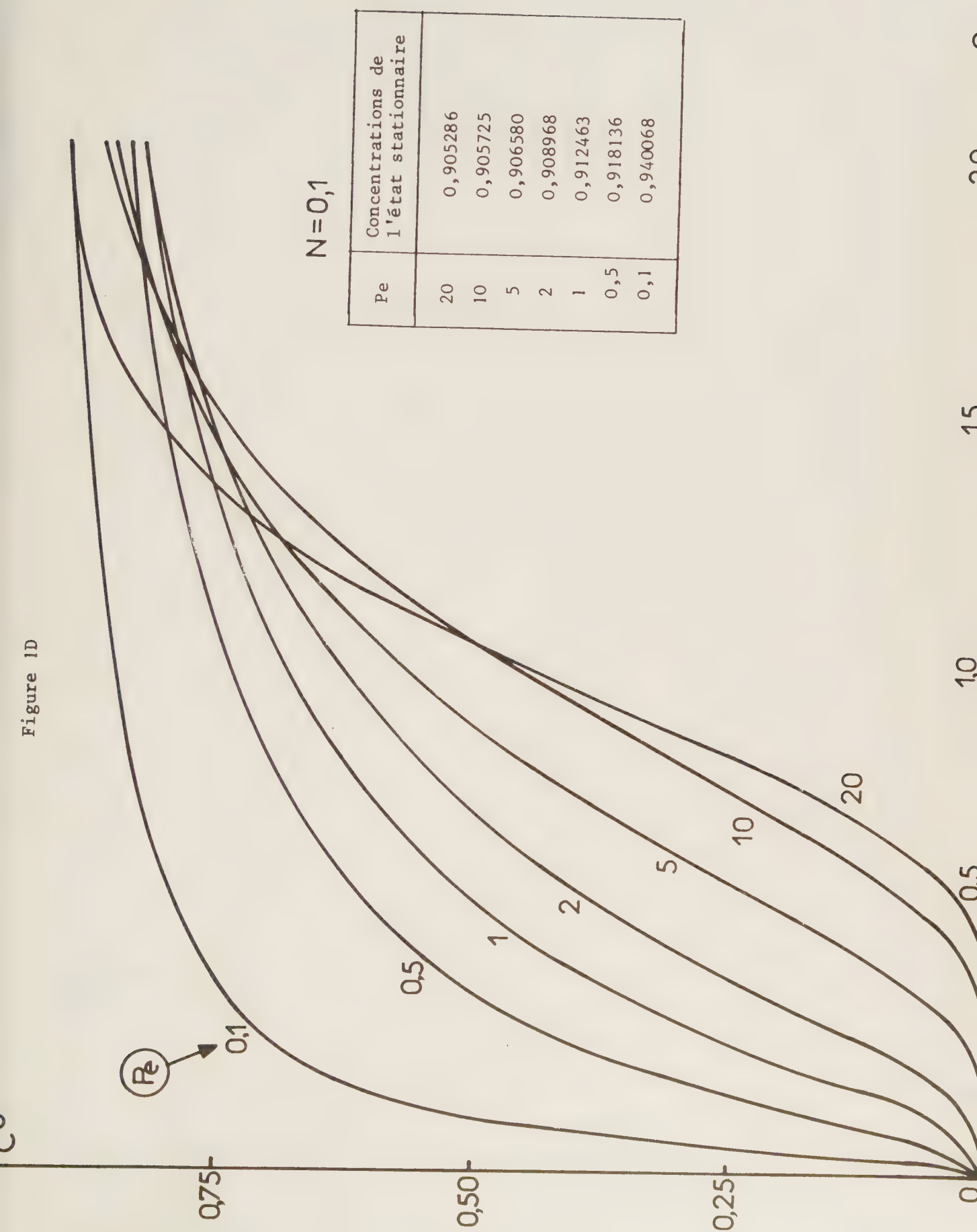
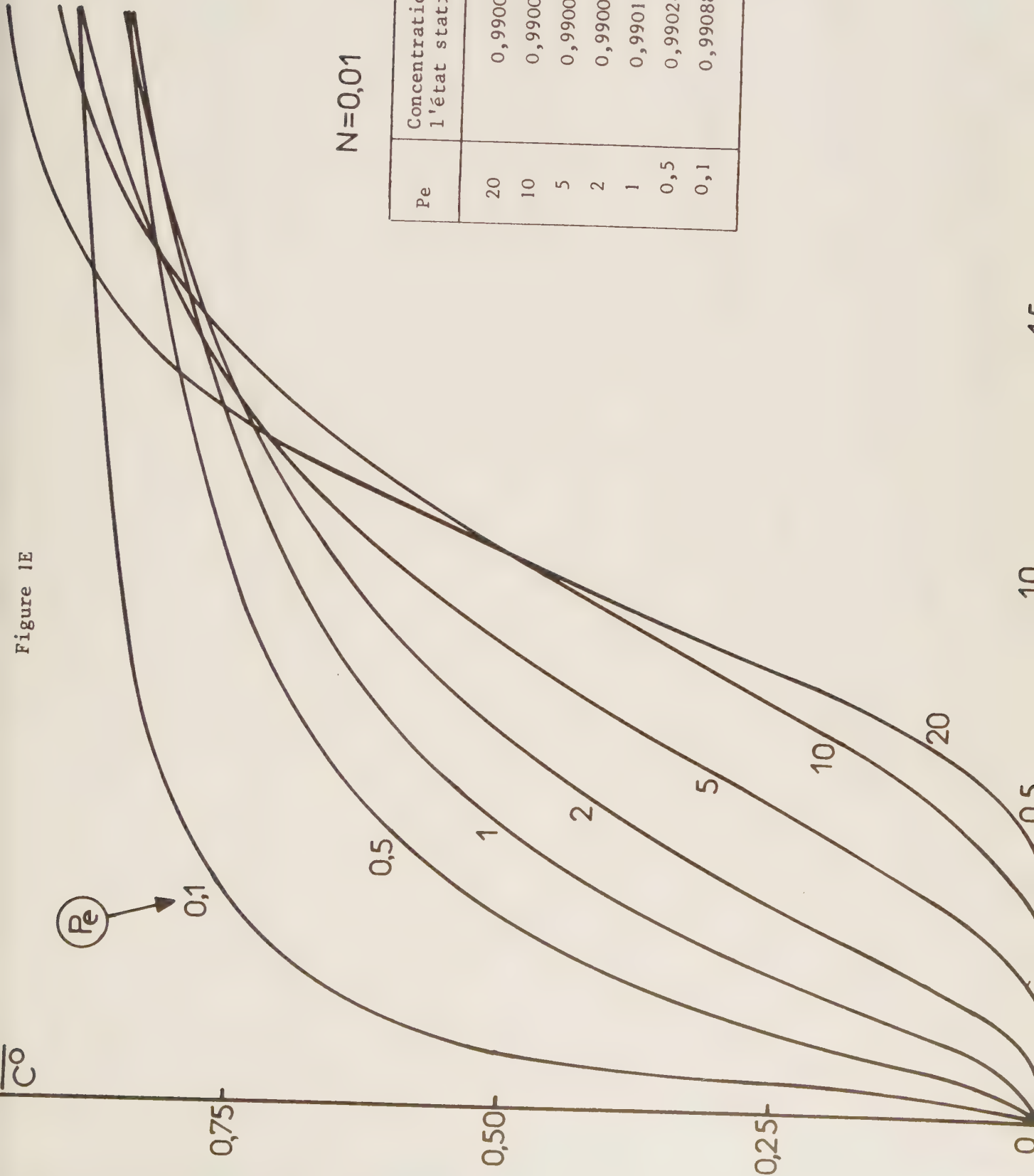


Figure 1E



$N=0,01$

Pe	Concentrations de l'état stationnaire
20	0,990055
10	0,990060
5	0,990070
2	0,990099
1	0,990147
0,5	0,990240
0,1	0,990881

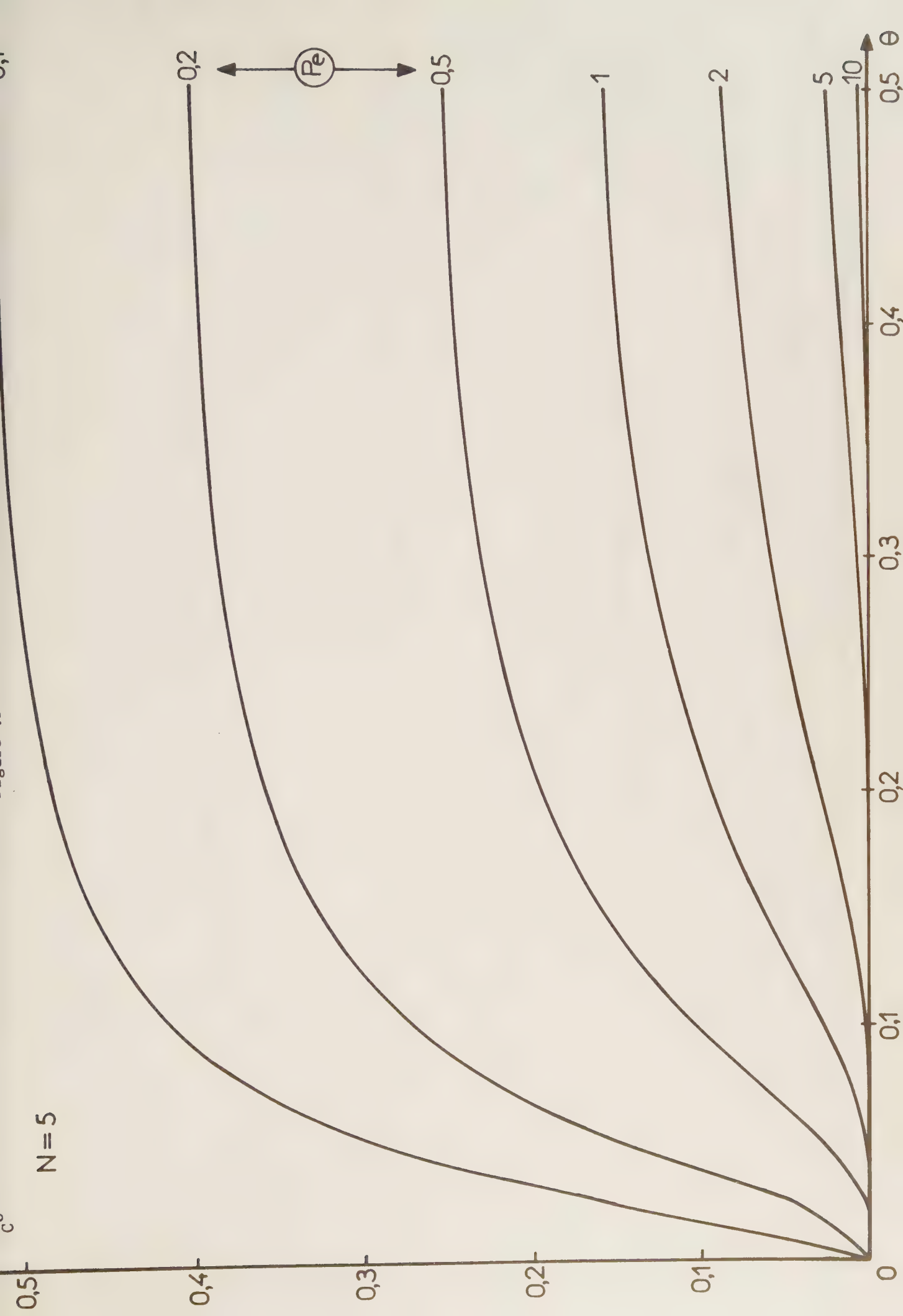
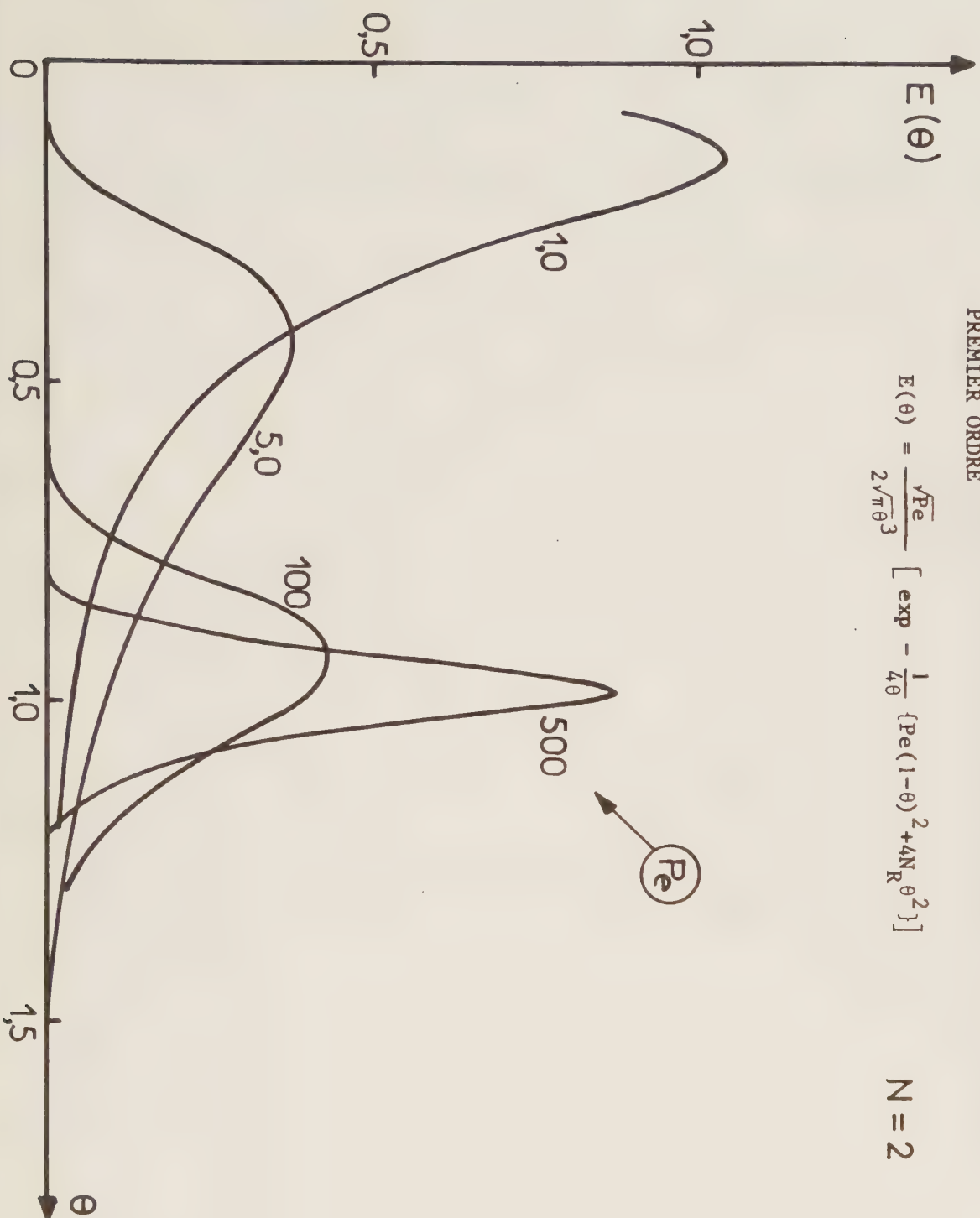


Figure 2A

REPONSE D'UN REACTEUR PISTON AVEC DISPERSION AXIALE A UNE IMPULSION
D'UN REACTIF QUI SE DECOMPOSE SUIVANT UNE REACTION IRRVERSIBLE DU
PREMIER ORDRE

$$E(\theta) = \frac{\sqrt{Pe}}{2\sqrt{\pi}\theta^3} \left[\exp - \frac{1}{4\theta} (Pe(1-\theta)^2 + 4N_R \theta^2) \right]$$

$$N = 2$$



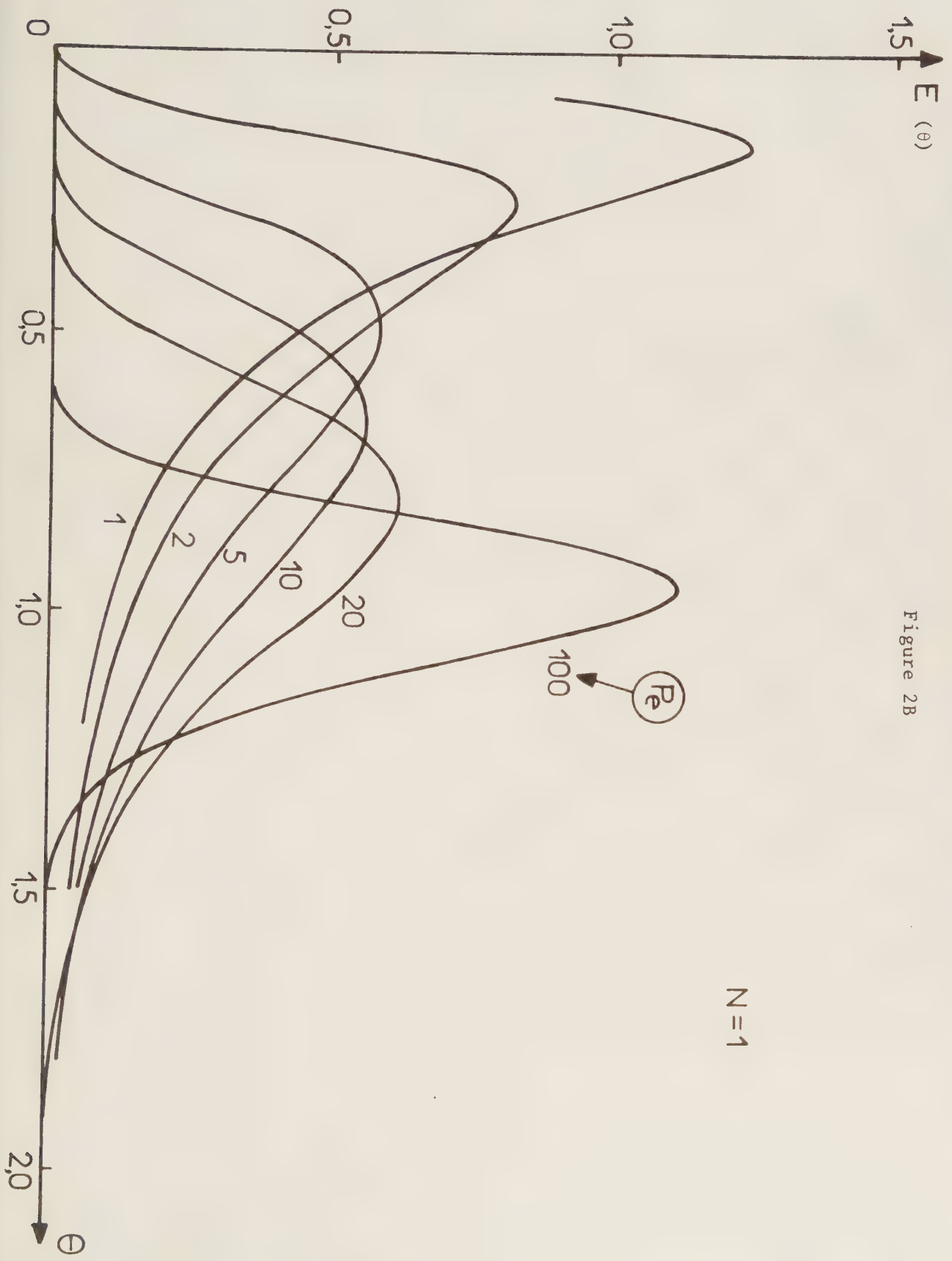
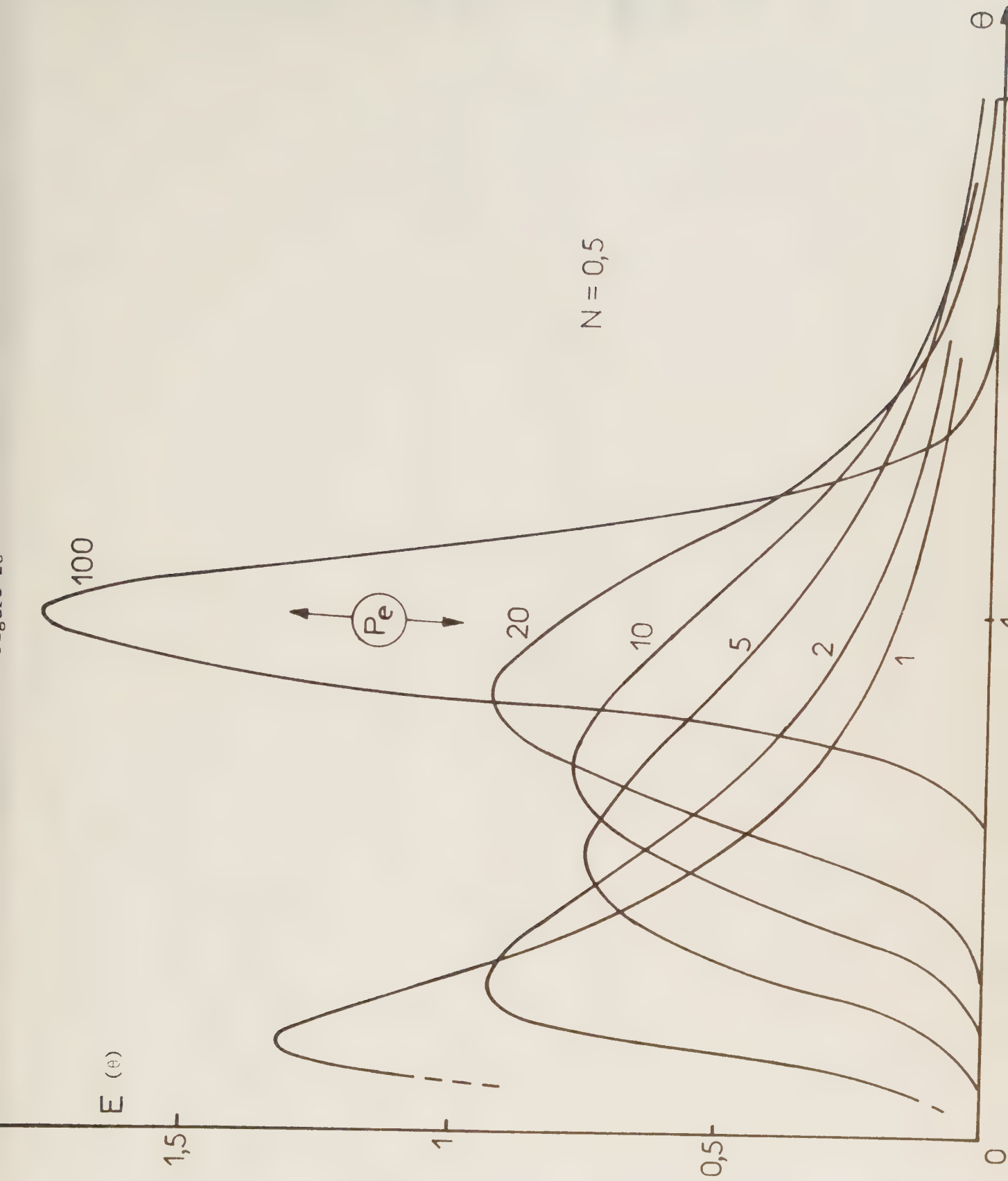


Figure 2B

$N=1$

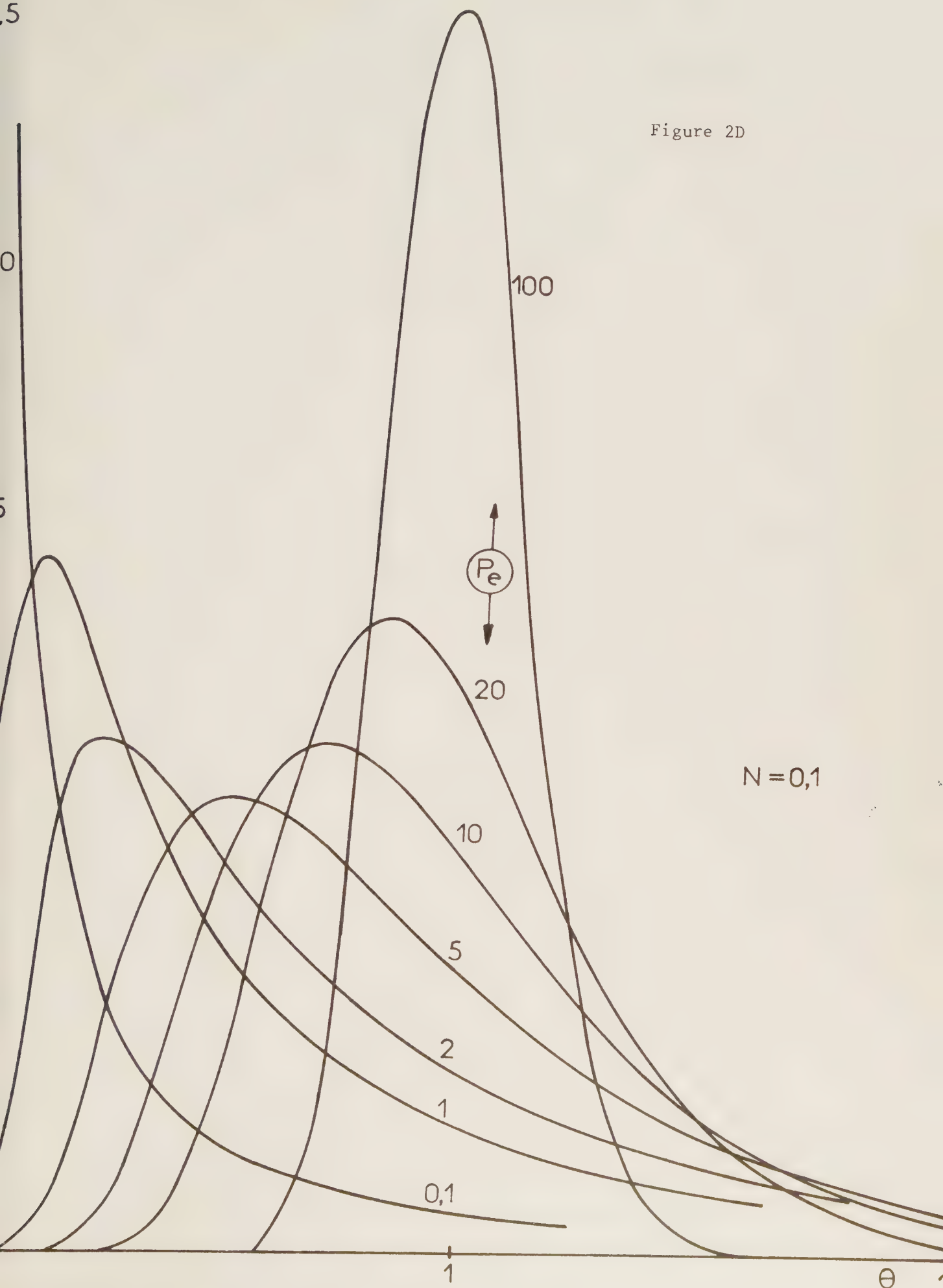


5

0

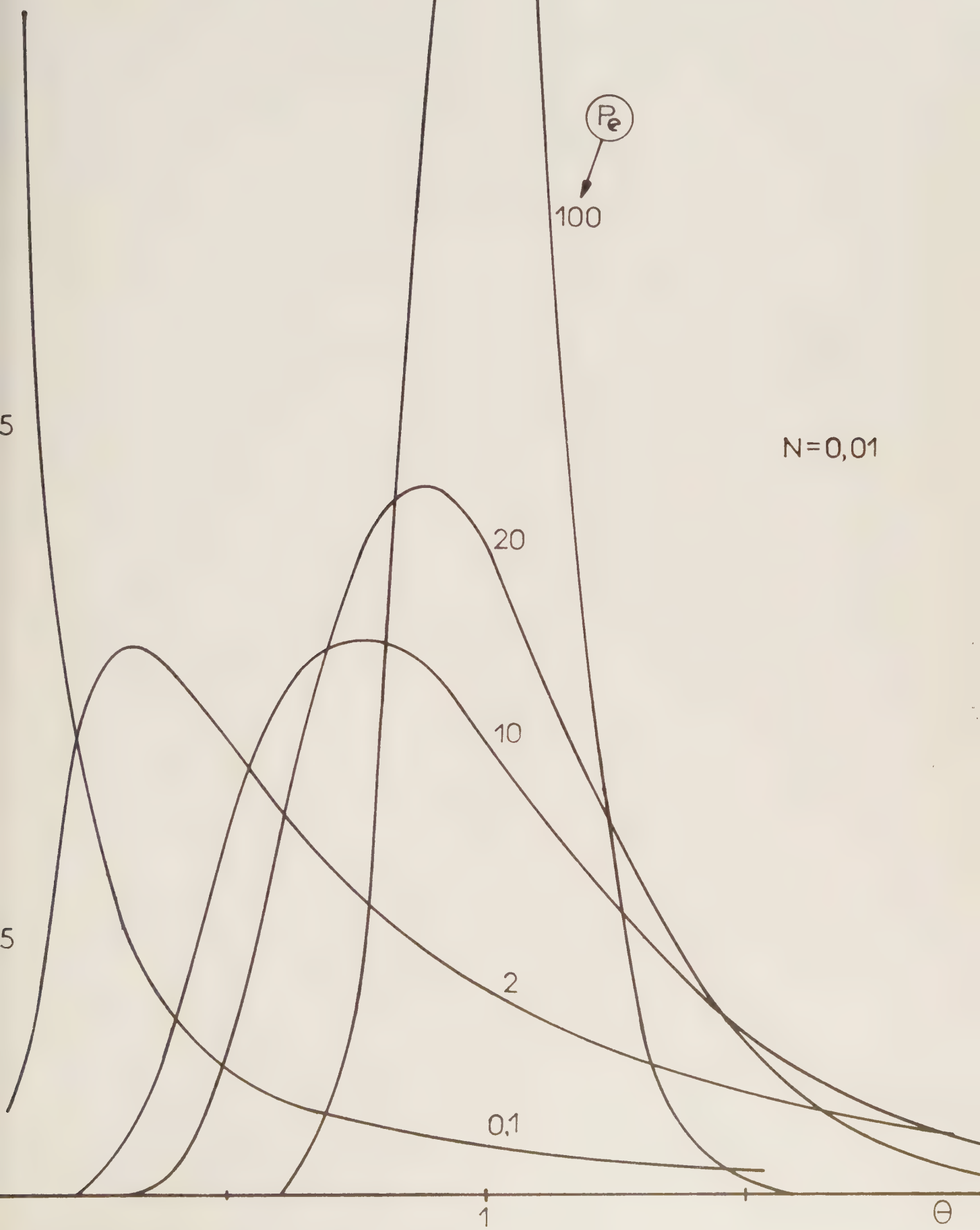
5

Figure 2D



,5

Figure 2E



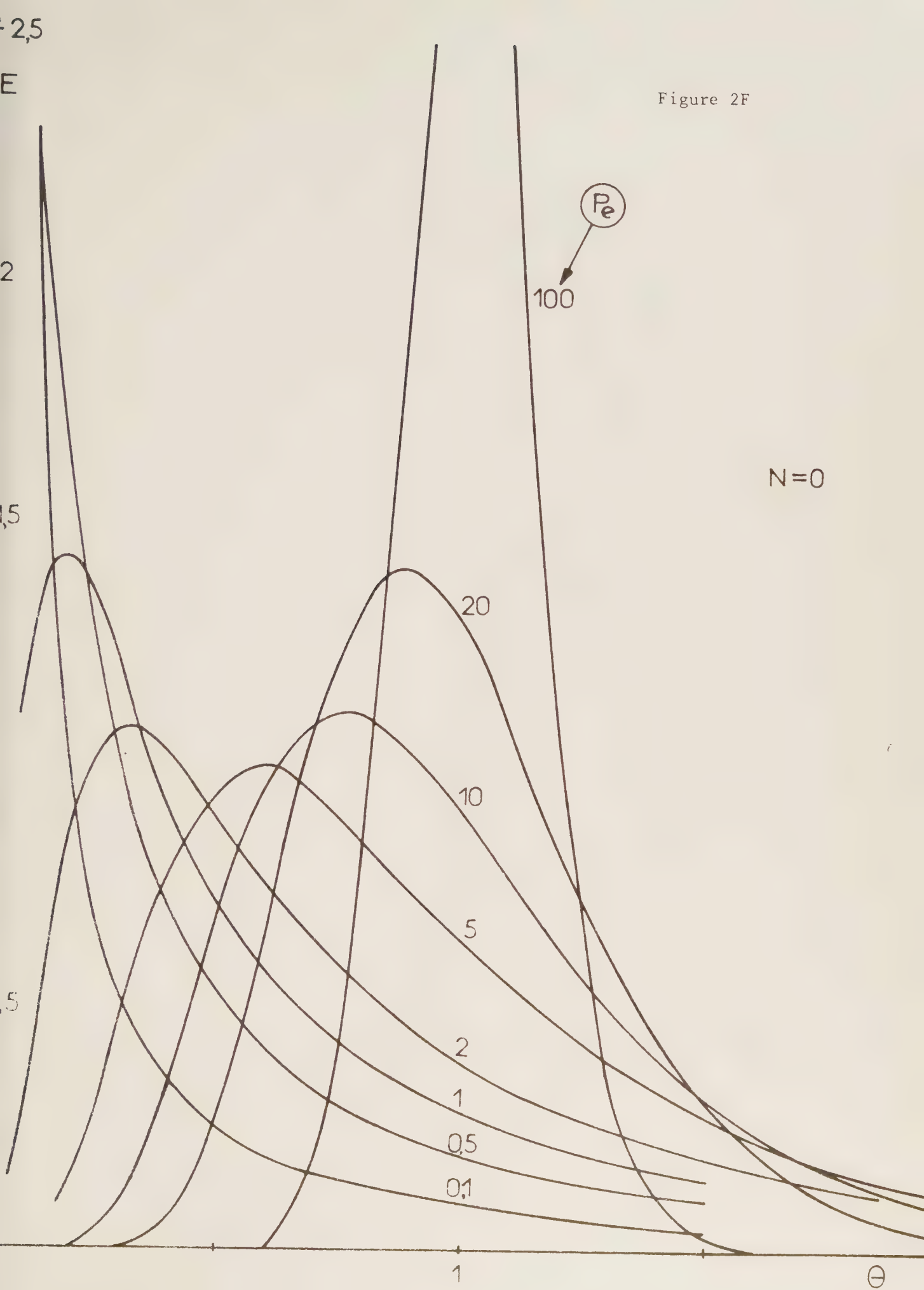


Figure 2G

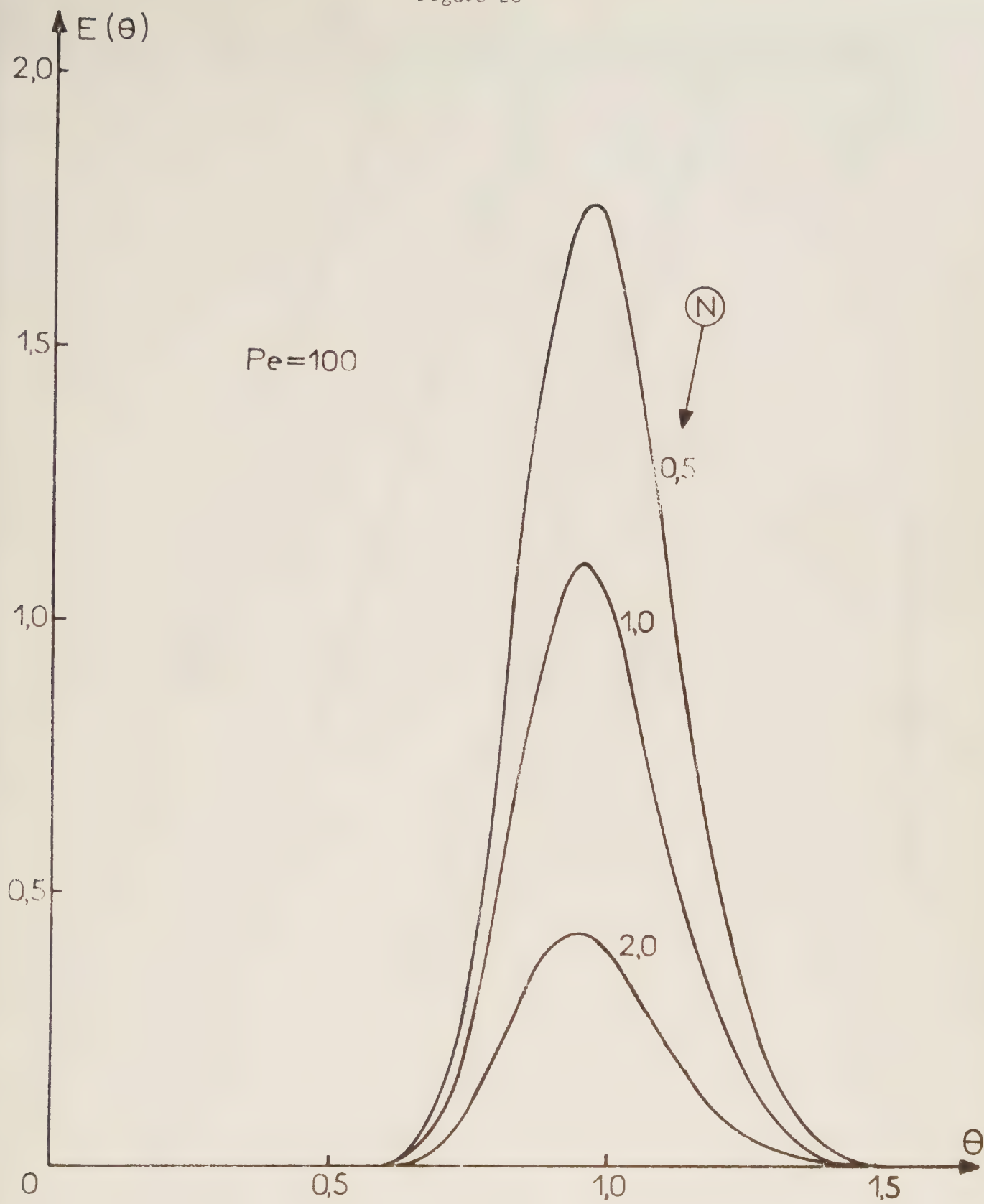


Figure 3 - OBTENTION DES PARAMETRES DU MODELE

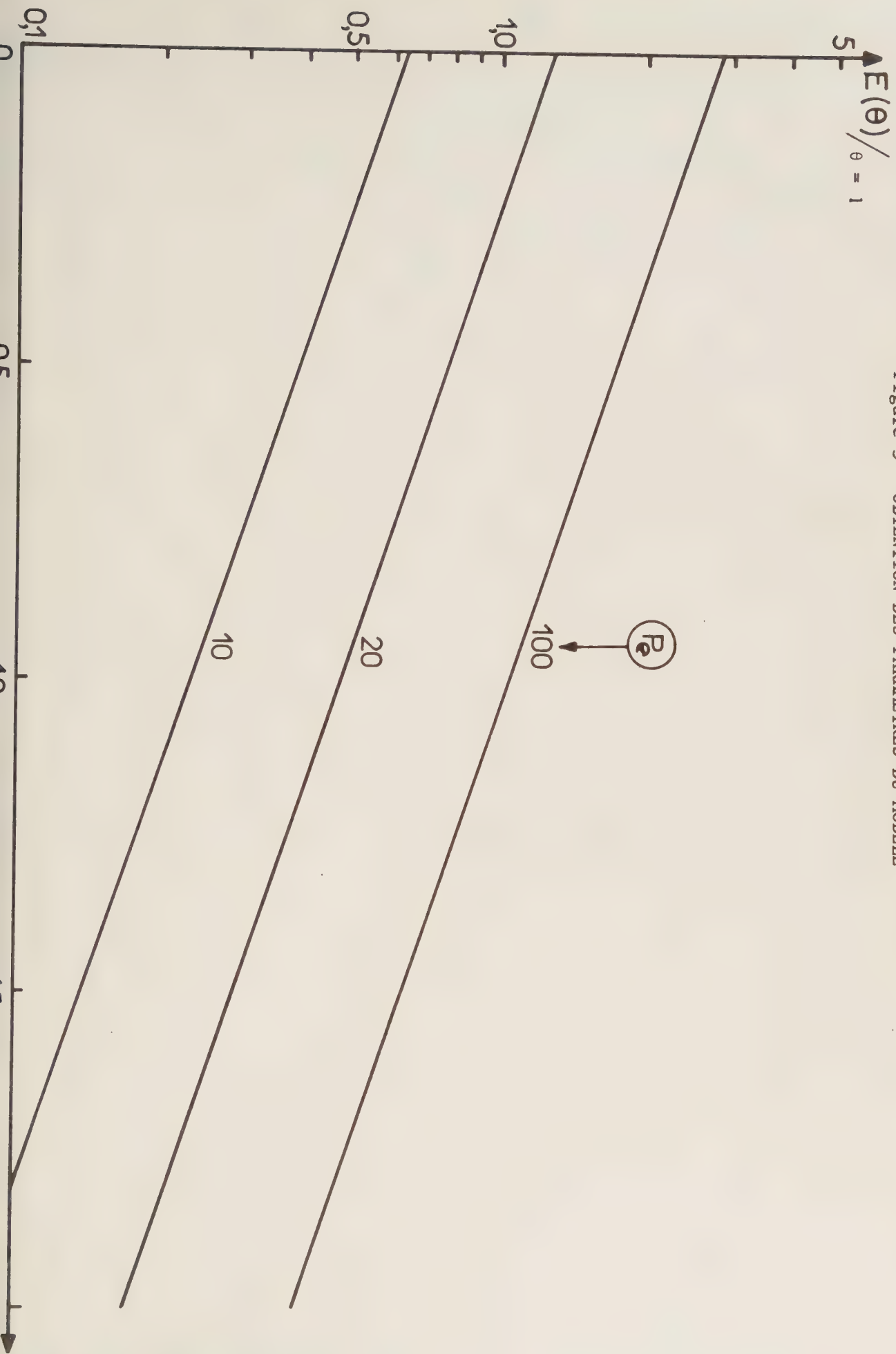
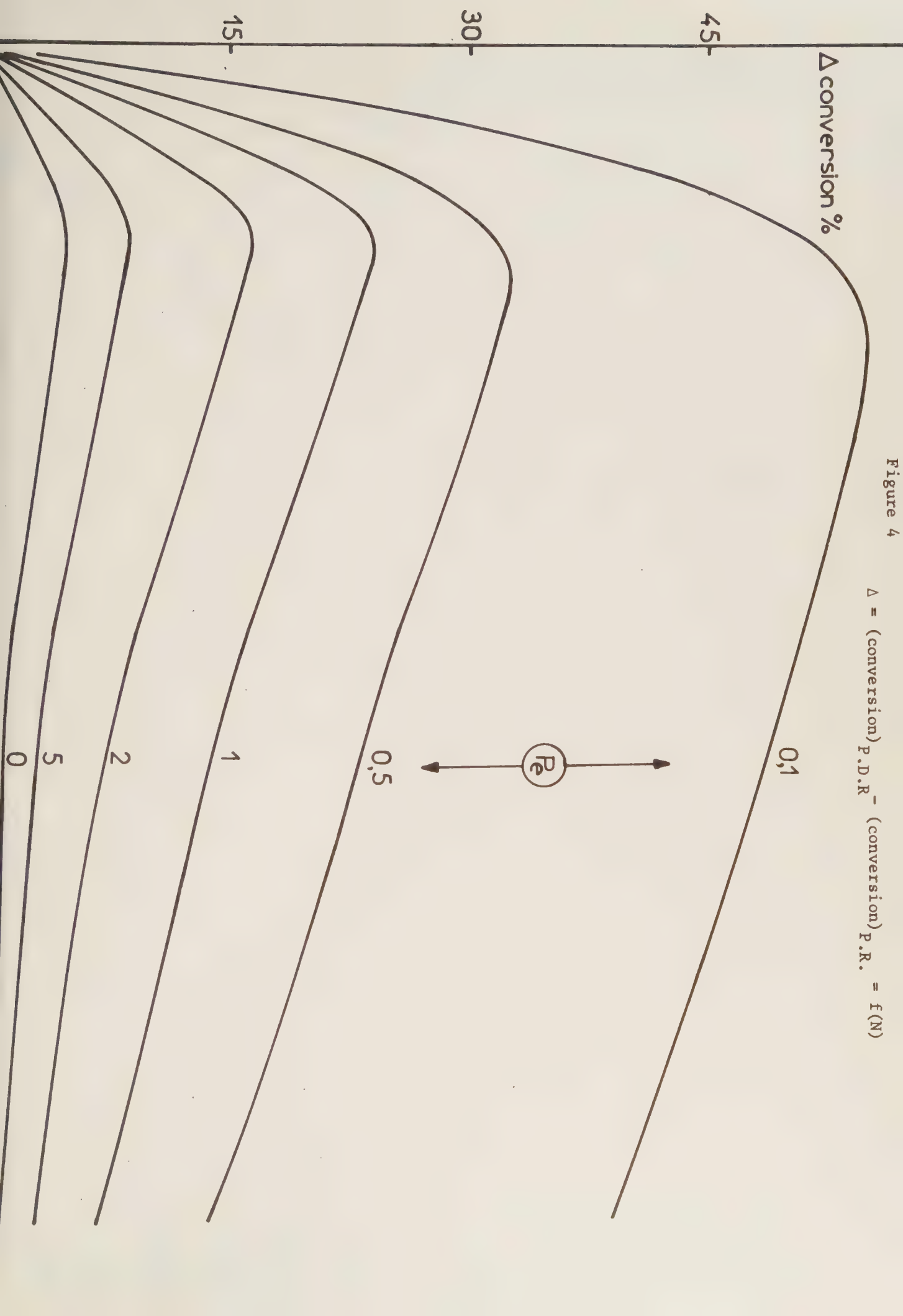


Figure 4

$$\Delta = (\text{conversion})_{P.D.R.} - (\text{conversion})_{P.R.} = f(N)$$



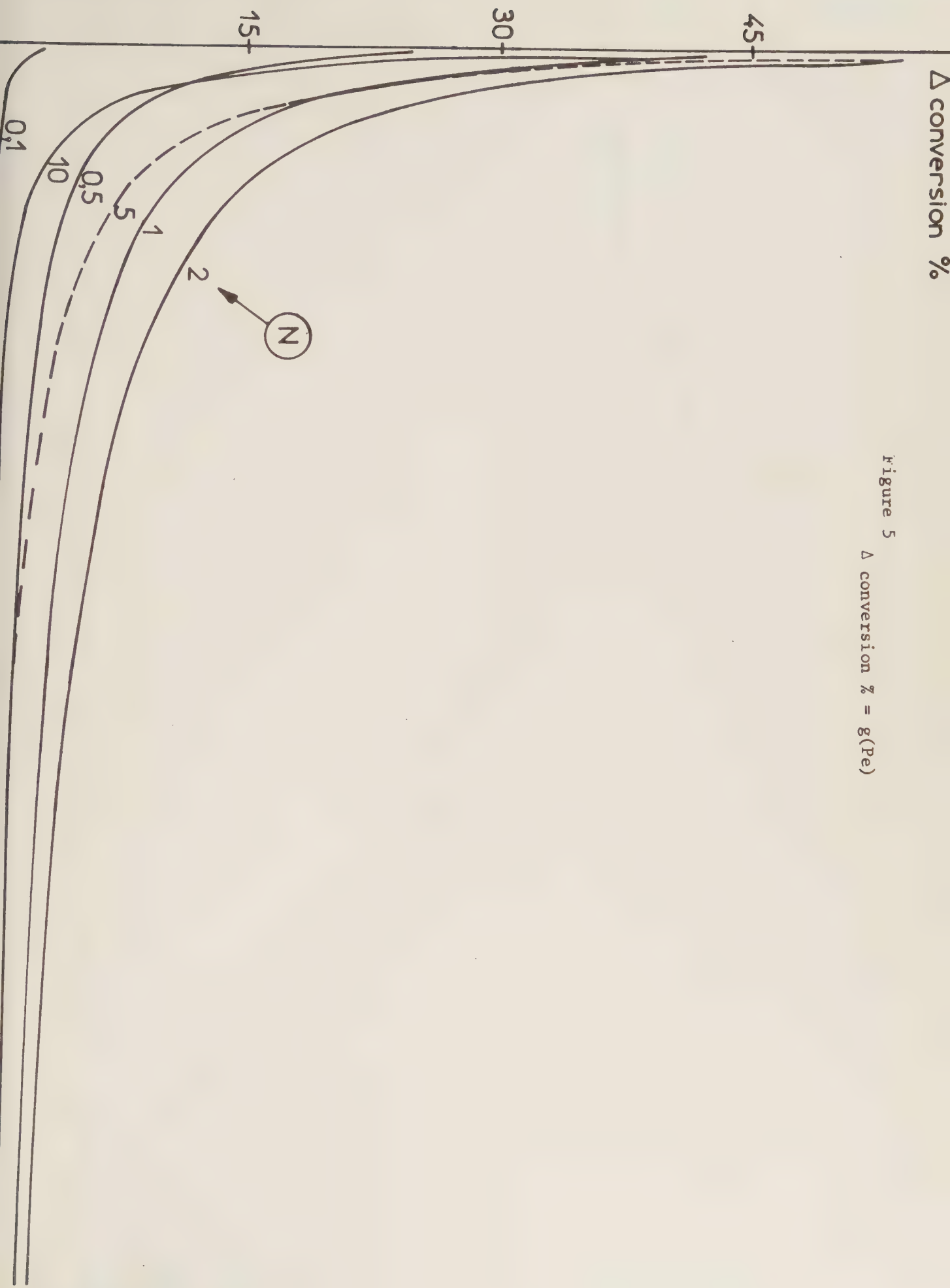
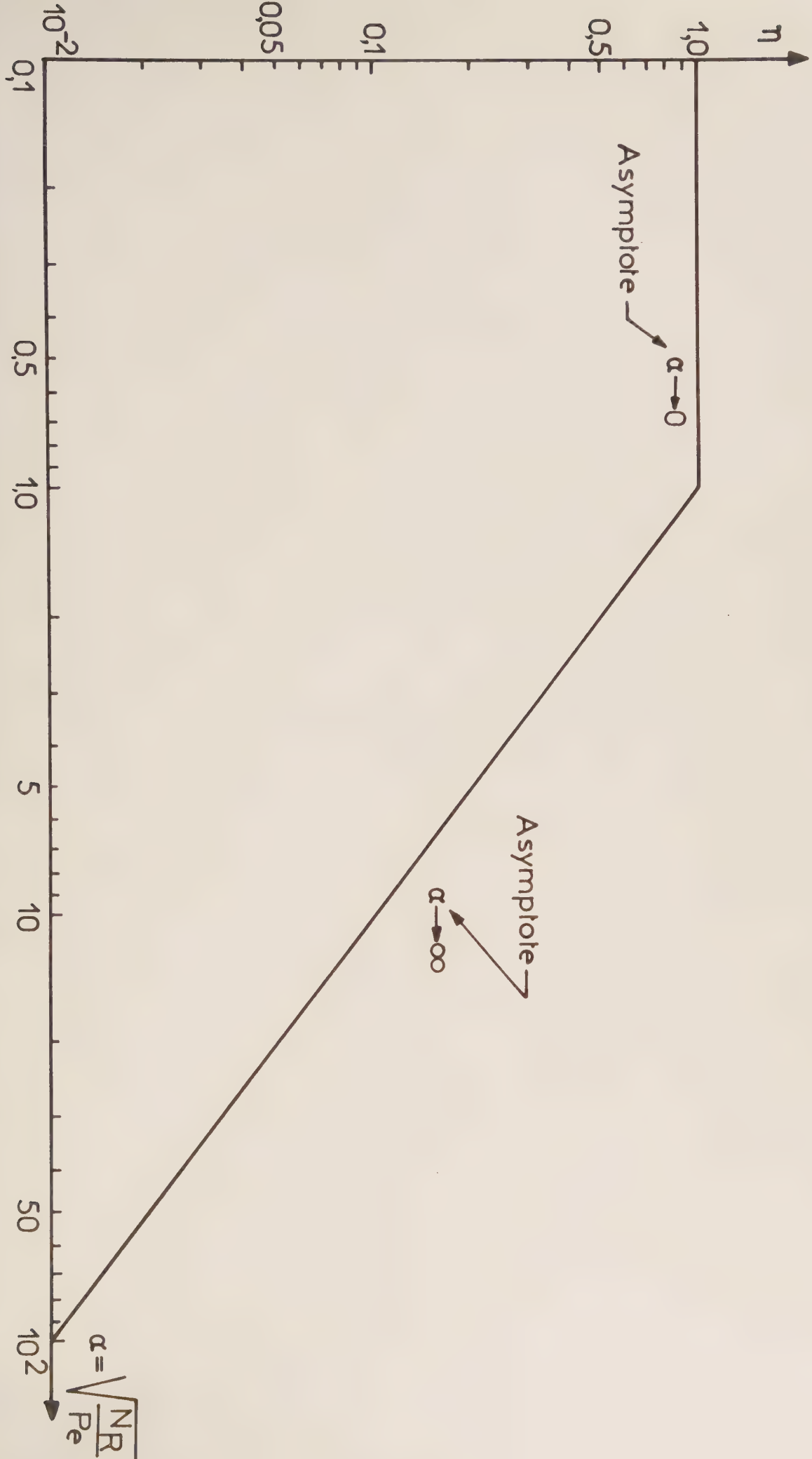


Figure 5
 Δ conversion % = $g(Pe)$

Figure 6 - FACTEUR DE DISPERSION $\eta = \frac{L_p}{L_D}$ EN FONCTION DE α



CHAPITRE 9

ETAPE ANIONIQUE DE LA DEMINERALISATION DE L'EAU

RESULTATS EXPERIMENTAUX

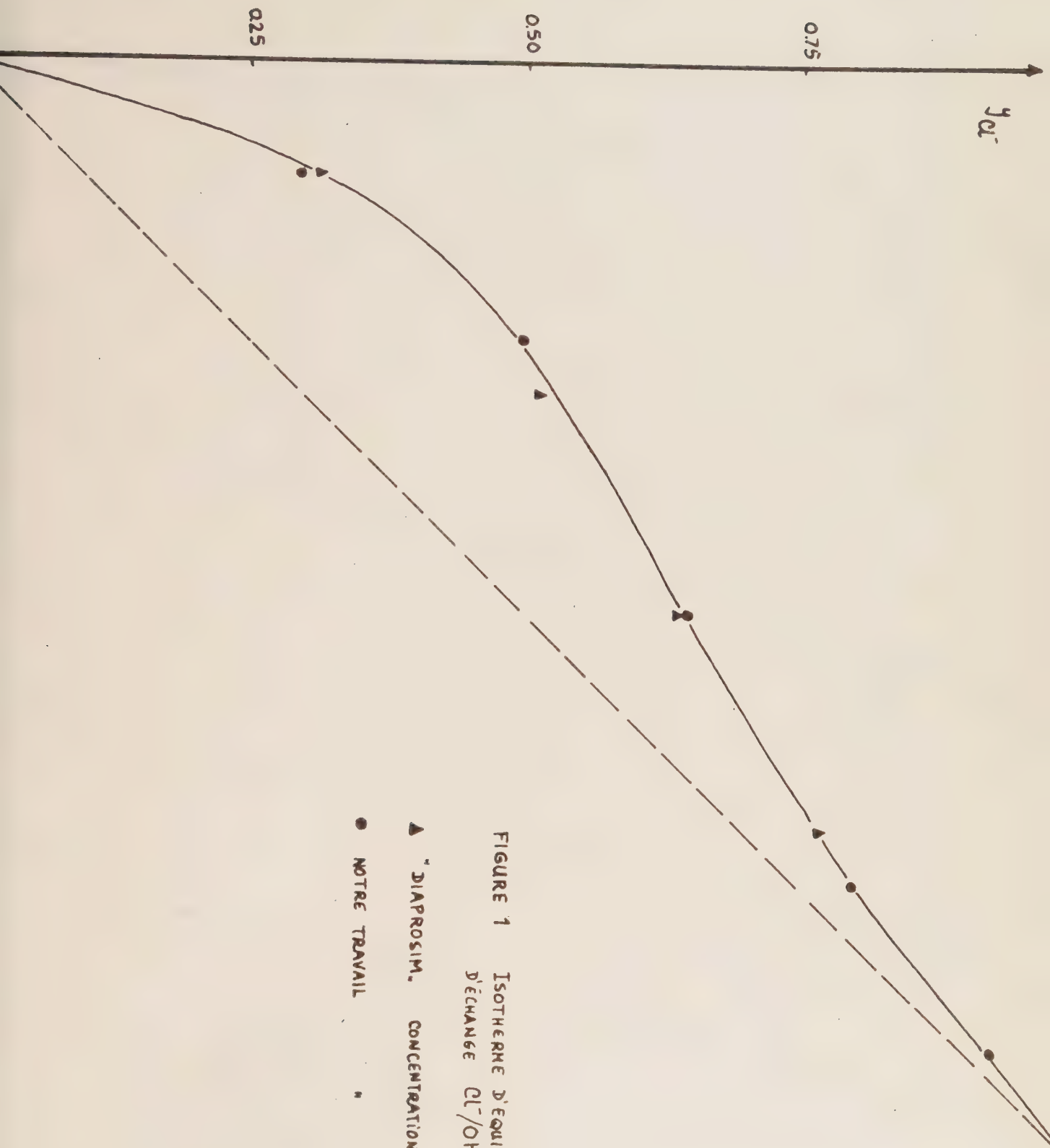


FIGURE 1 ISOTHERME D'EQUILIBRE
 D'ECHANGE Cl^-/OH^-
 Δ " DIAPROSIM. CONCENTRATION TOTALE 1N
 $\bullet$ NOTRE TRAVAIL " 0.01N

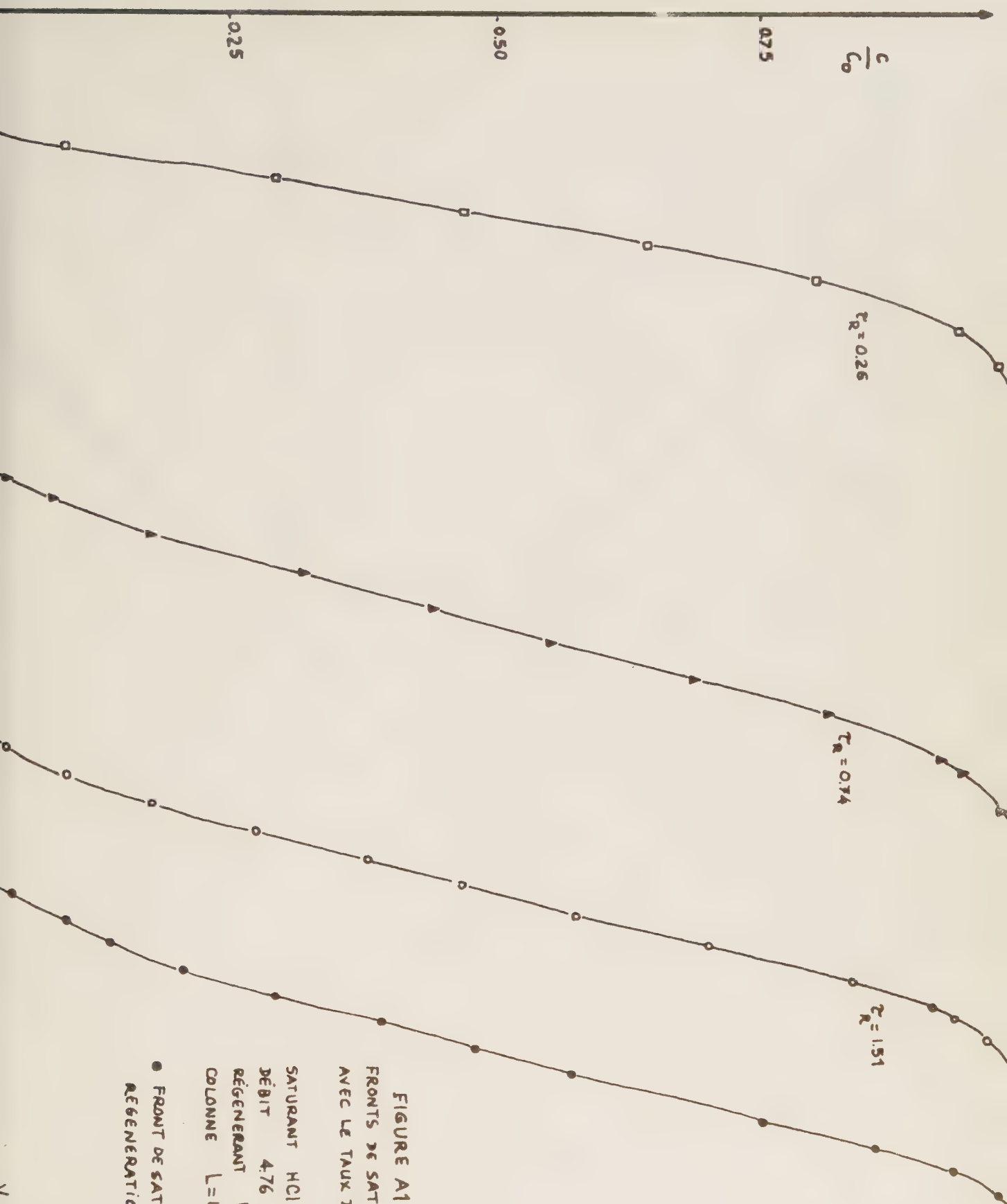


FIGURE A1

FRONTS DE SATURATION : VARIATION
AVEC LE TAUX DE RÉGÉNÉRATION

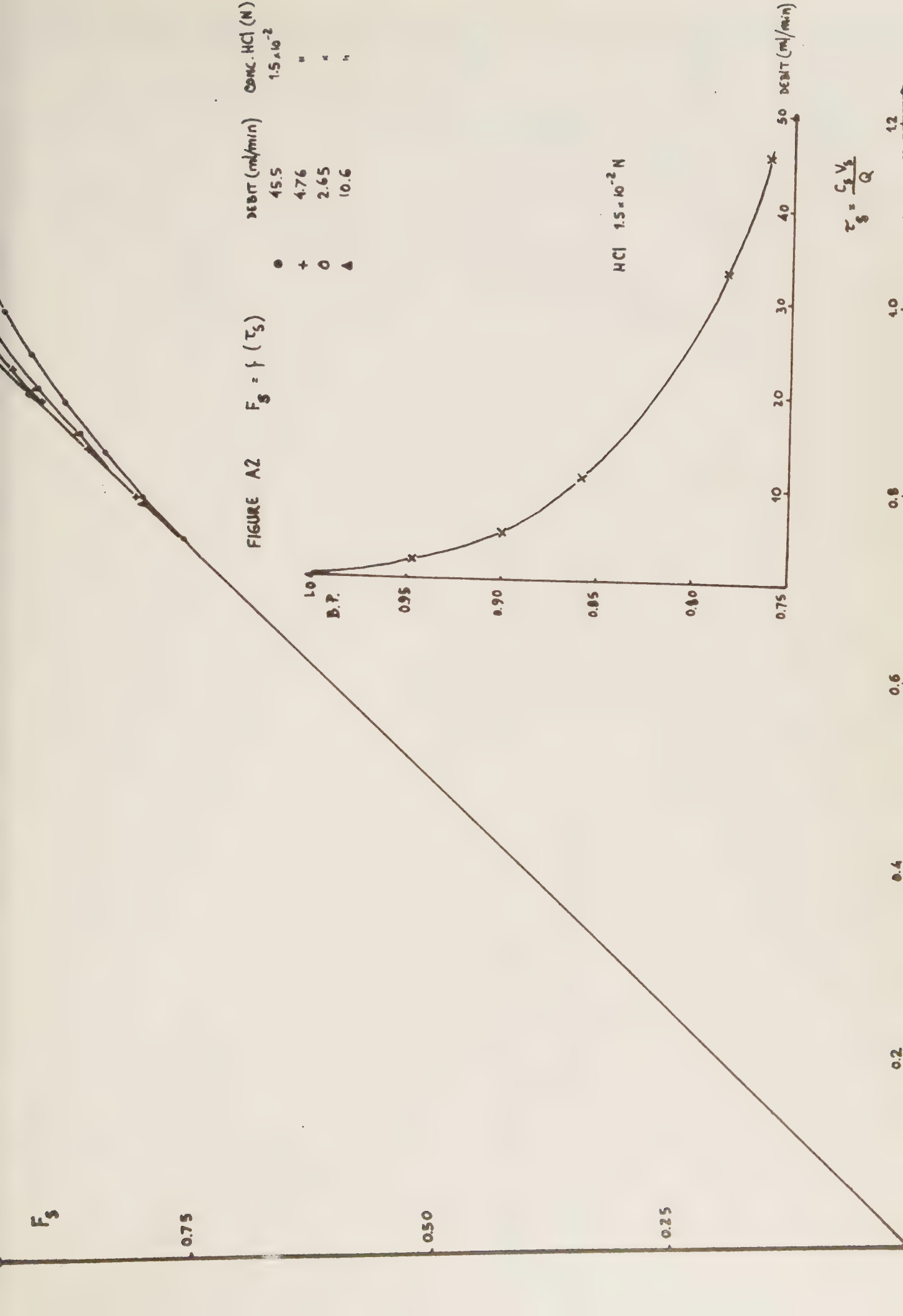
SATURANT $\text{HCl} \approx 0.01 \text{ N}$

DÉBIT 4.76 ml/min

RÉGÉNÉRANT $\text{NaOH} \approx 1 \text{ N}$

COLONNE $L = 15.5 \text{ cm}$ $A = 5.3 \text{ cm}^2$

● FRONT DE SATURATION APRÈS
RÉGÉNÉRATION TOTALE.



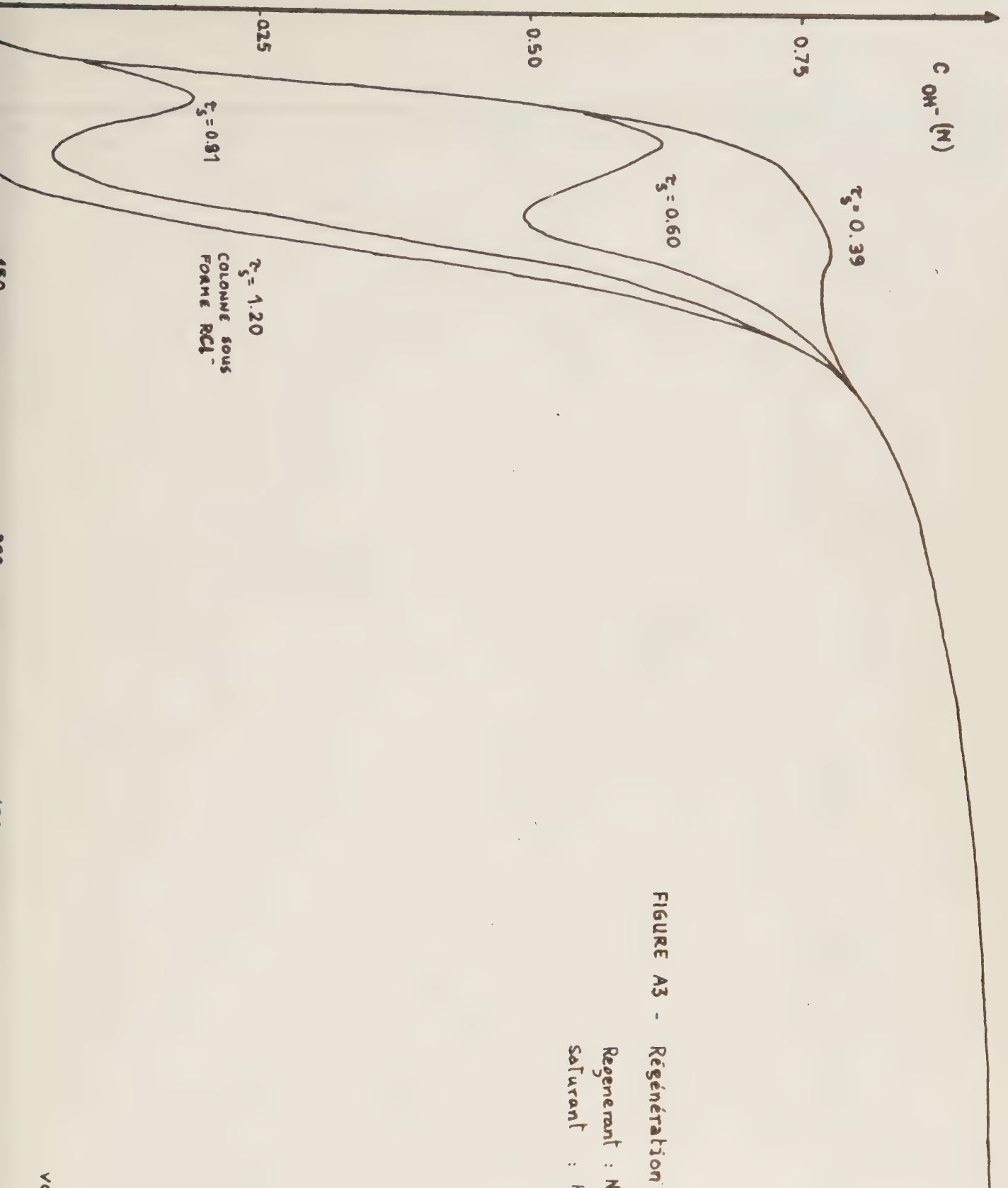


FIGURE A3 - Régénération après saturation partielle

Regenerant : $\text{NaOH } 1\text{N}$, 4.76 ml/min
 Soluant : $\text{HCl } 0.01\text{N}$, 4.76 ml/min

Vol. passé (ml)

FIGURE A4 a. Facteur de regeneration en fonction du taux de regeneration

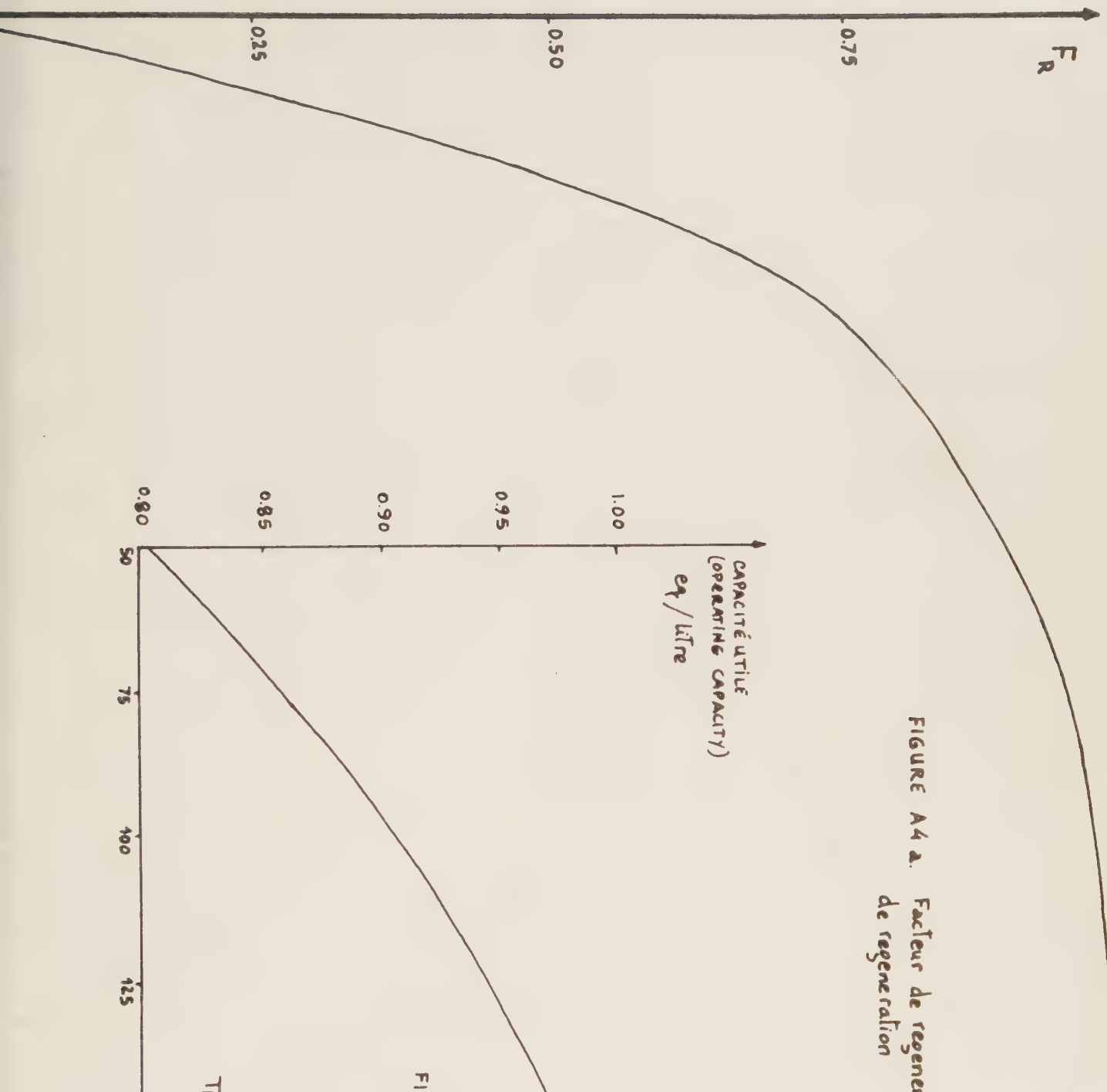


FIGURE A4. b. CAPACITÉ UTILE EN FONCTION DU DEGRÉ DE RÉGÉNÉRATION [d'après D1]

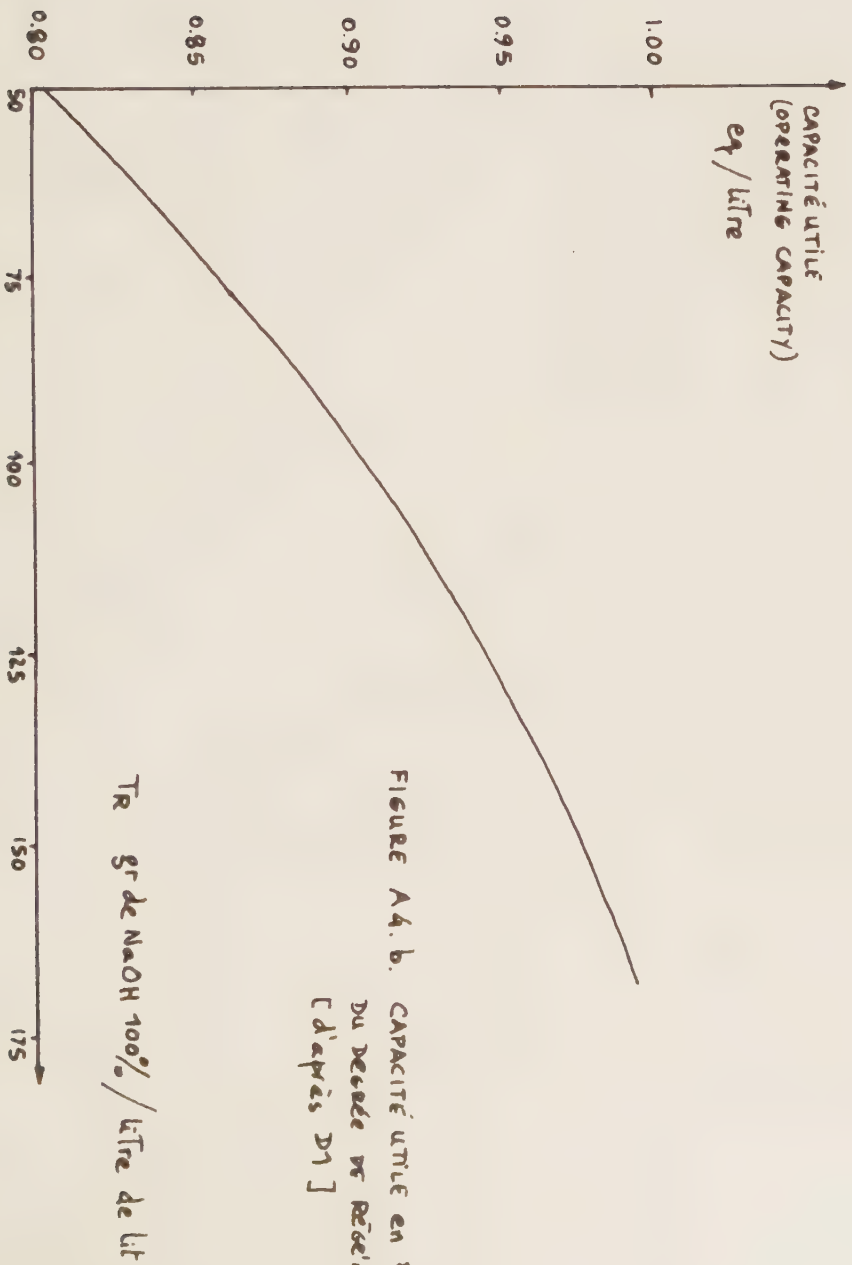
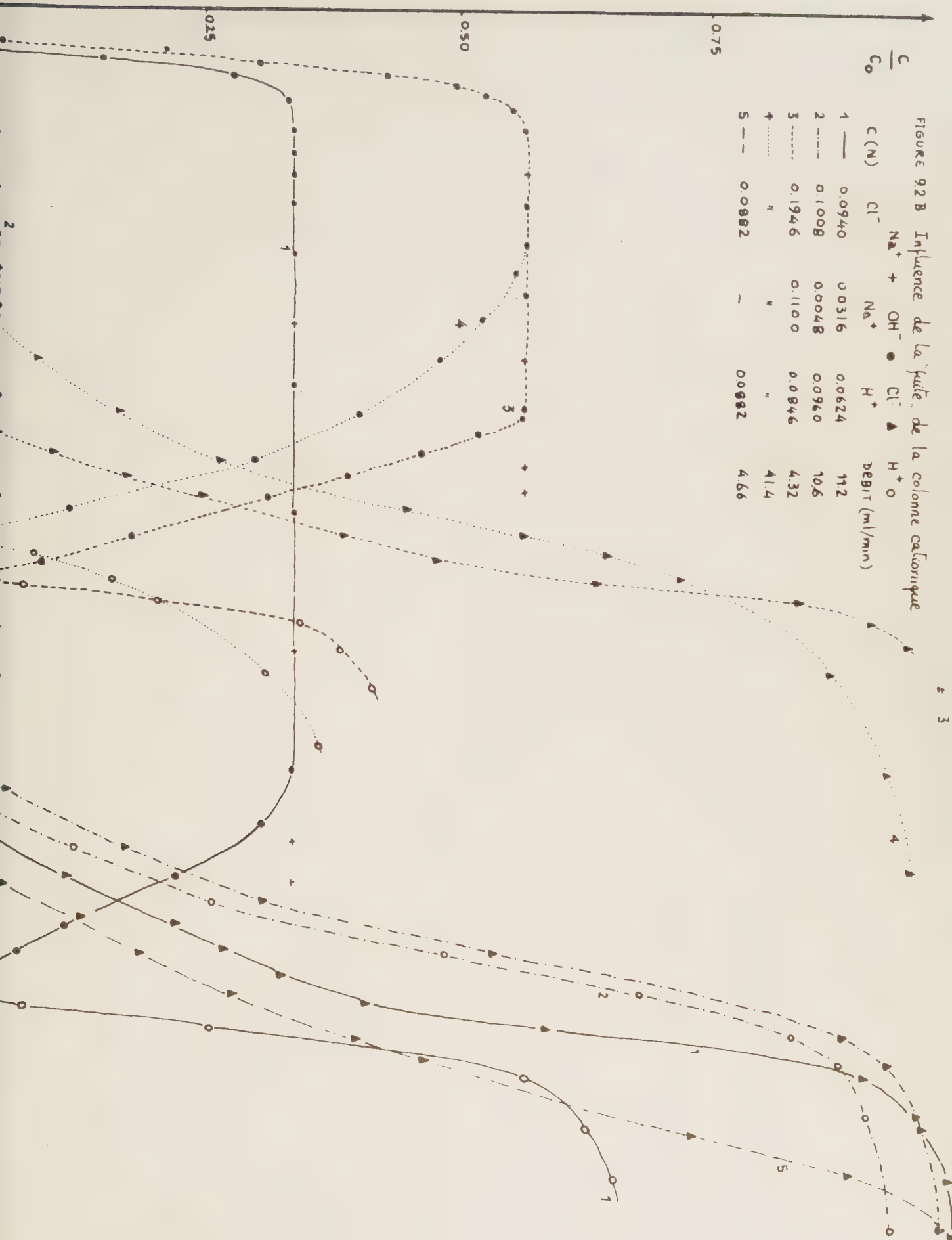


FIGURE 92B Influence de la "fuite" de la colonne cationique



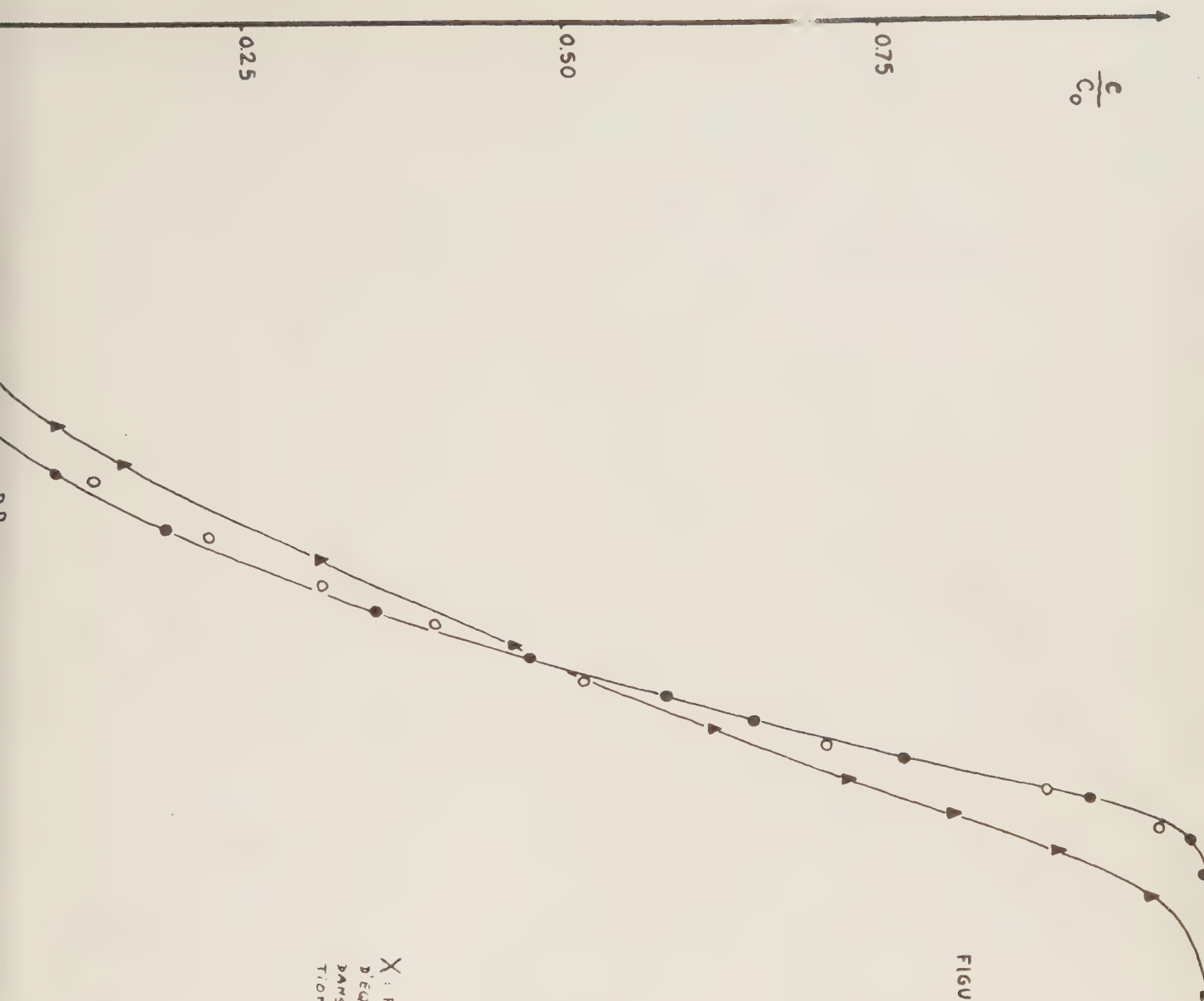


FIGURE 9.3.A Influence de la concentration de H_2SO_4 sur la capacité de la colonne

$C \times 10^2$ (N)	V_{st} (ml)	D.P. (ml)	DEBIT (ml/min)	CAPACITÉ (C)
● 9.68	1598	1278	10.3	150
▲ 4.90	2806	2240	9.70	138
○ 2.28	5840	4740	23.9	132

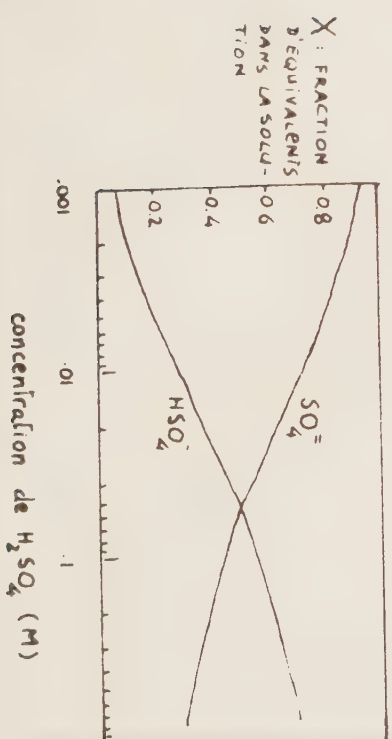


FIGURE 9.3.B Influence du rapport $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ dans l'alimentation ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$)

	$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	DÉBIT (ml/min)	Cl^-	SO_4^{2-}
1.	100/0	19.8	○	
2.	70.5/29.5	18.0	●	▲
3.	50/50	19.6	●	■
4.	25/75	18.0	▲	□

$$C_T = 9.66 \cdot 10^{-2} \text{ N}$$

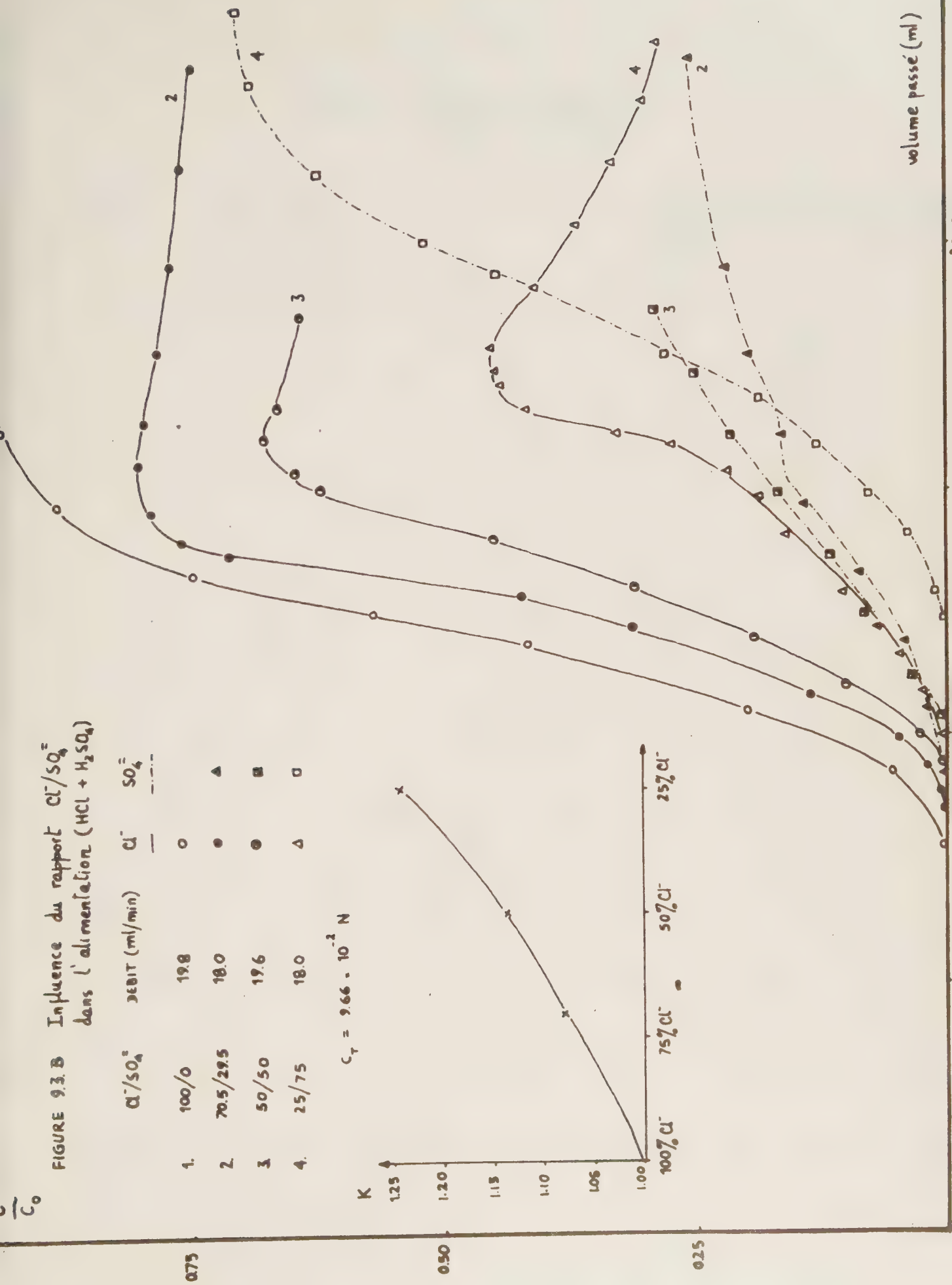
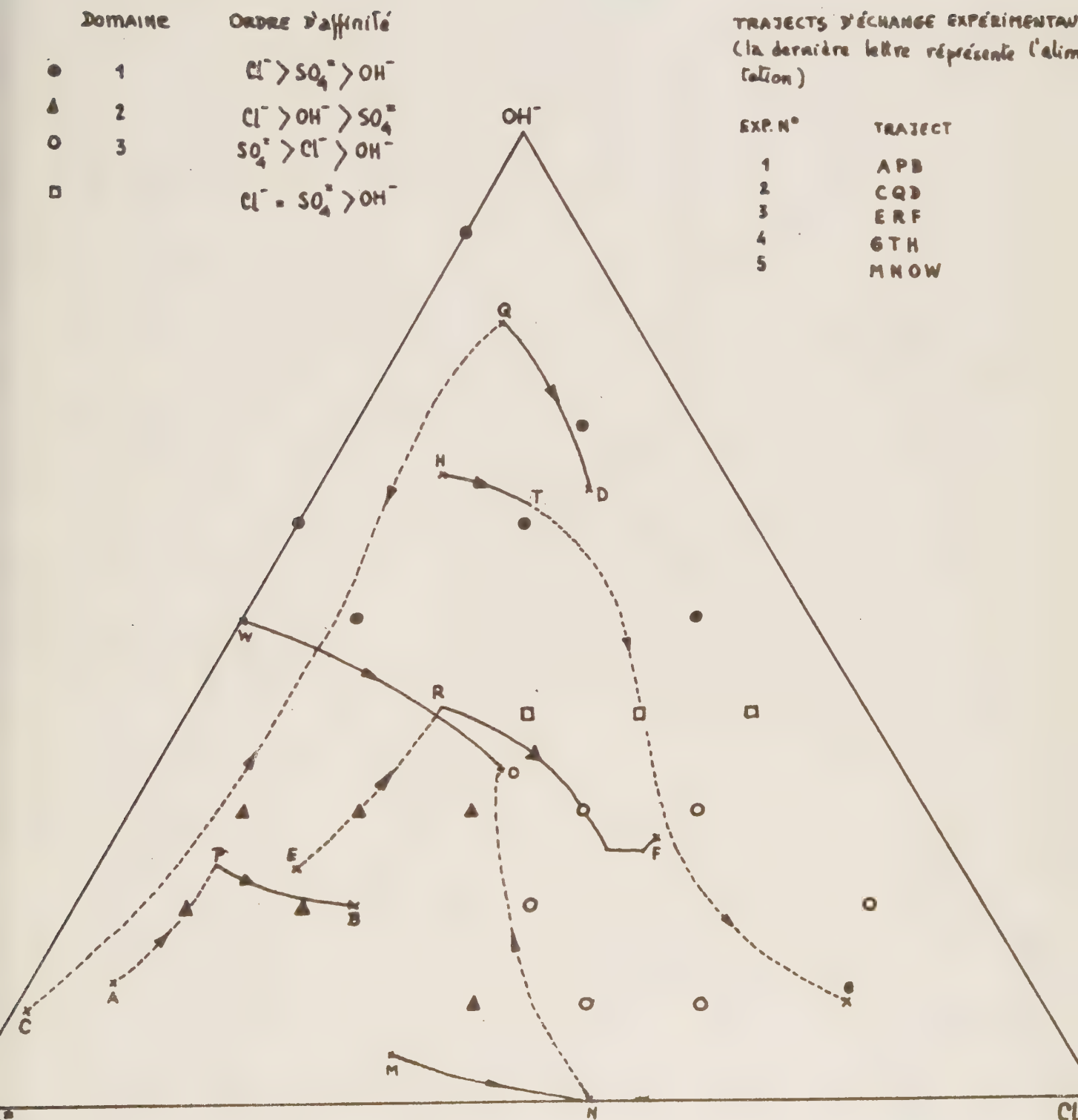


FIGURE C1 Domaines d'affinité et trajects d'échange

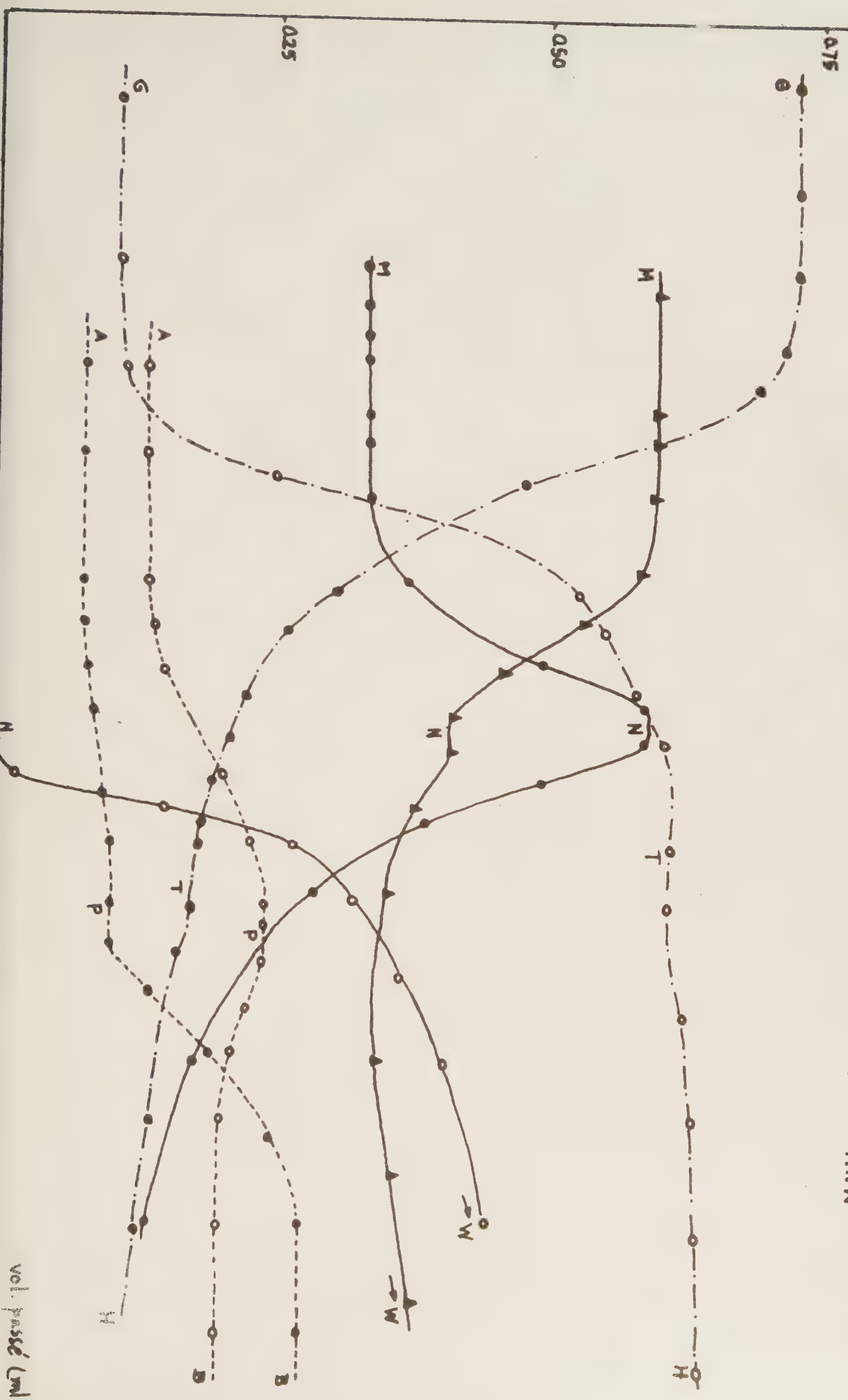


conc. (N)

SO_4^- Δ
 Cl^- $\bullet$
 OH^- $\circ$

FIGURE C2.1. HISTOIRES DE CONCENTRATION
(expérimentales)

EXP. N° TRAJECT
 1 APB - SATURATION DANS LE BORDAGE
 4 GTM - PASSAGE DU BORDAGE 3 AU BORDAGE 1
 5 MNW



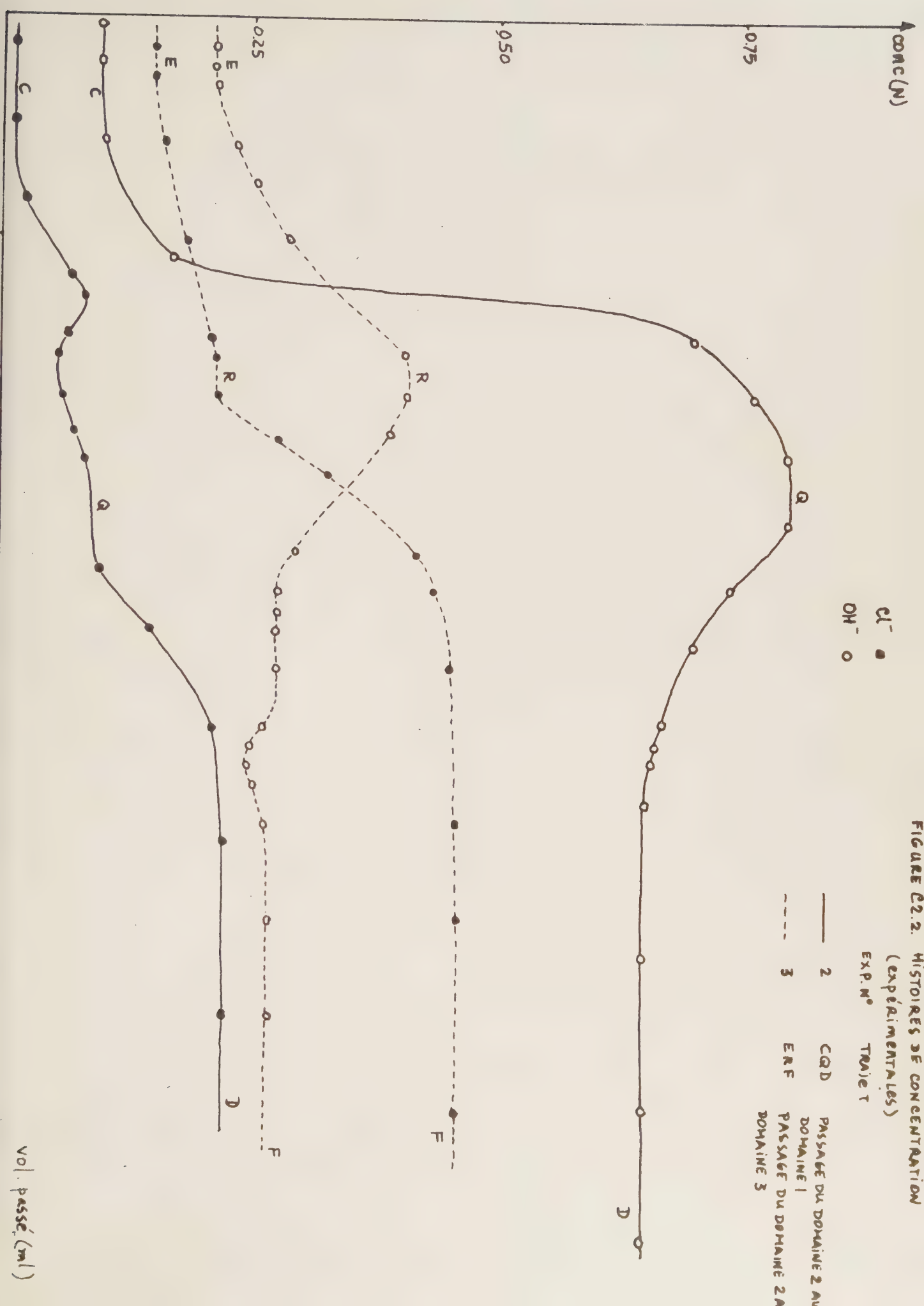
vol. passé (Lml)

COND(N)

$\bullet$ Cl^-
 $\circ$ OH^-

— 2
 - - - 3

FIGURE C2.2. HISTOIRES DE CONCENTRATION
 (EXPÉRIMENTALES)
 EXP. N° TRAJECT
 2 CQD PASSAGE DU DOMAINE 2 AU
 DOMAINE 1
 3 ERF PASSAGE DU DOMAINE 2 A
 DOMAINE 3



Vol. passé, (ml)

FIGURE C2 b. HISTOIRES DE CONCENTRATION (THEORIQUES)

SO_4^- ———
 OH^- ———
 Cl^-

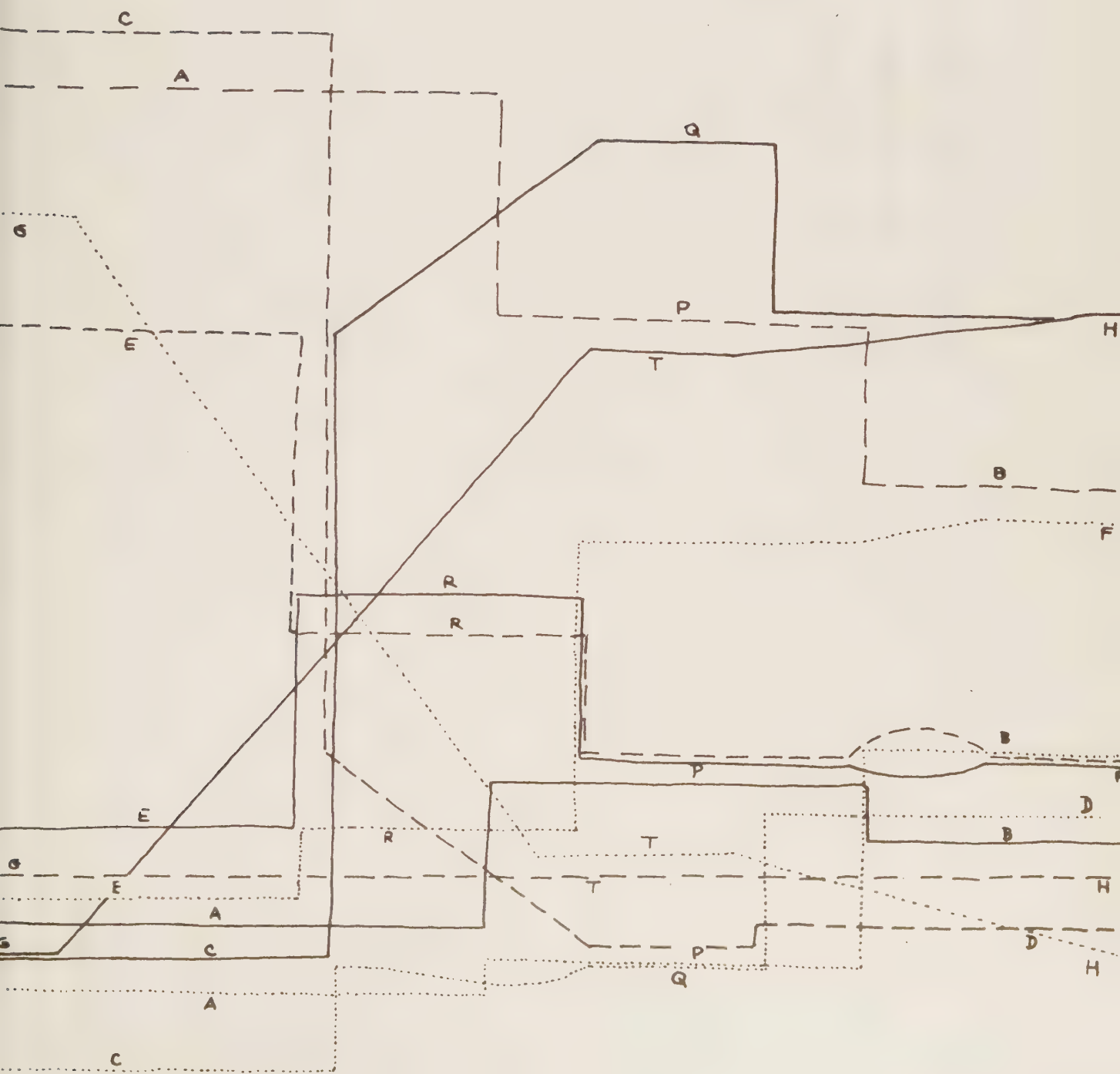
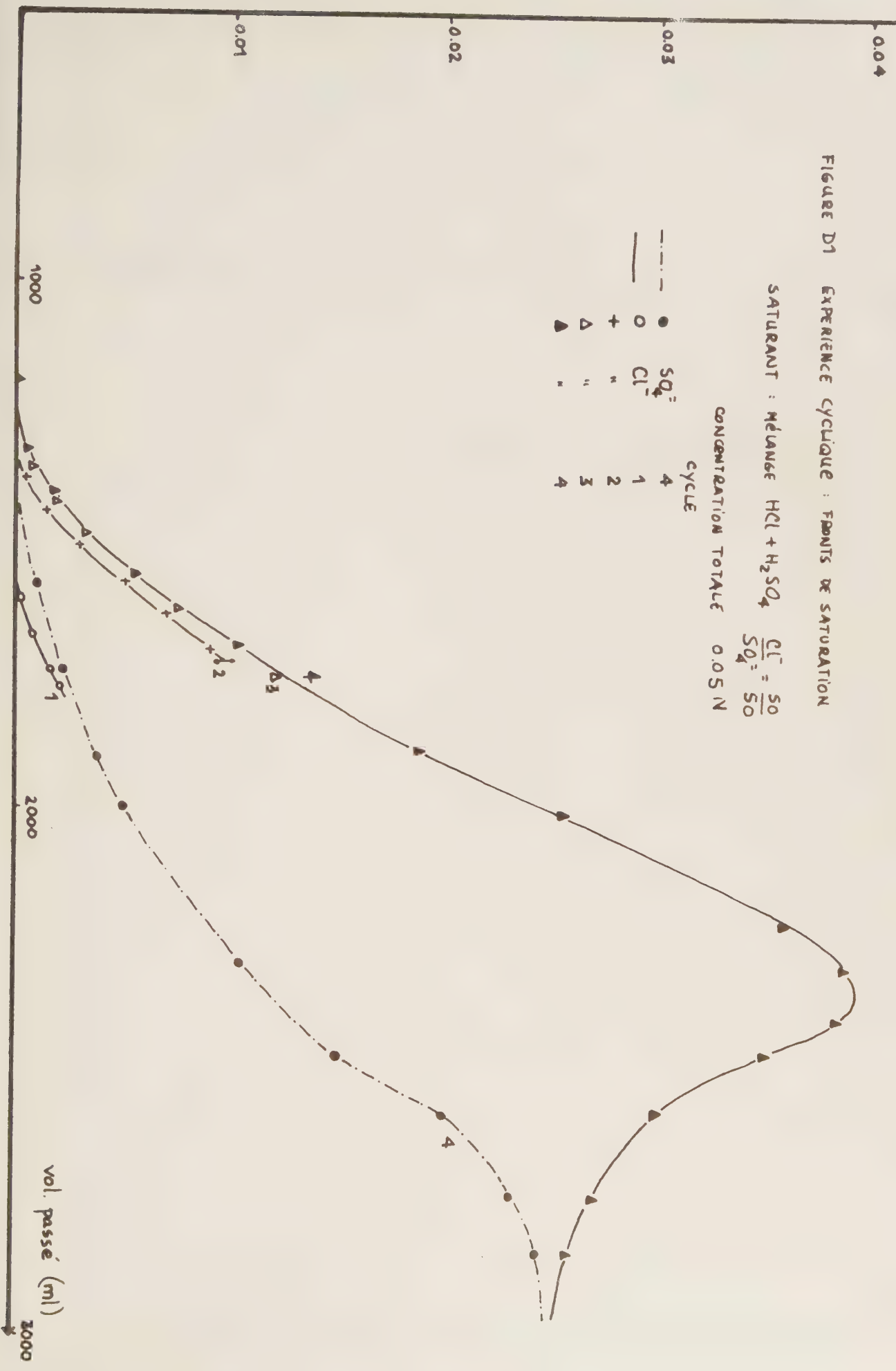


FIGURE D1 EXPERIENCE CYCLIQUE : FRONTS DE SATURATION

SATURANT : MÉLANGE $HCl + H_2SO_4$ $\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}} = \frac{50}{50}$

CONCENTRATION TOTALE 0.05 N

- | | | |
|---|-------------|---|
| ● | SO_4^{2-} | 4 |
| ○ | Cl^- | 1 |
| + | " | 2 |
| △ | " | 3 |
| ▲ | " | 4 |



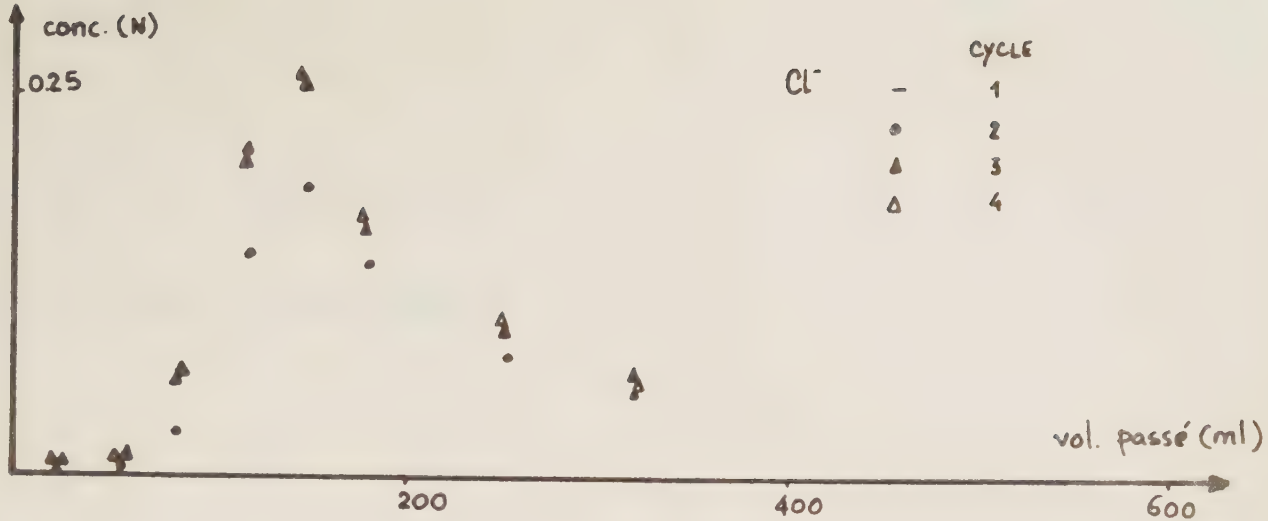
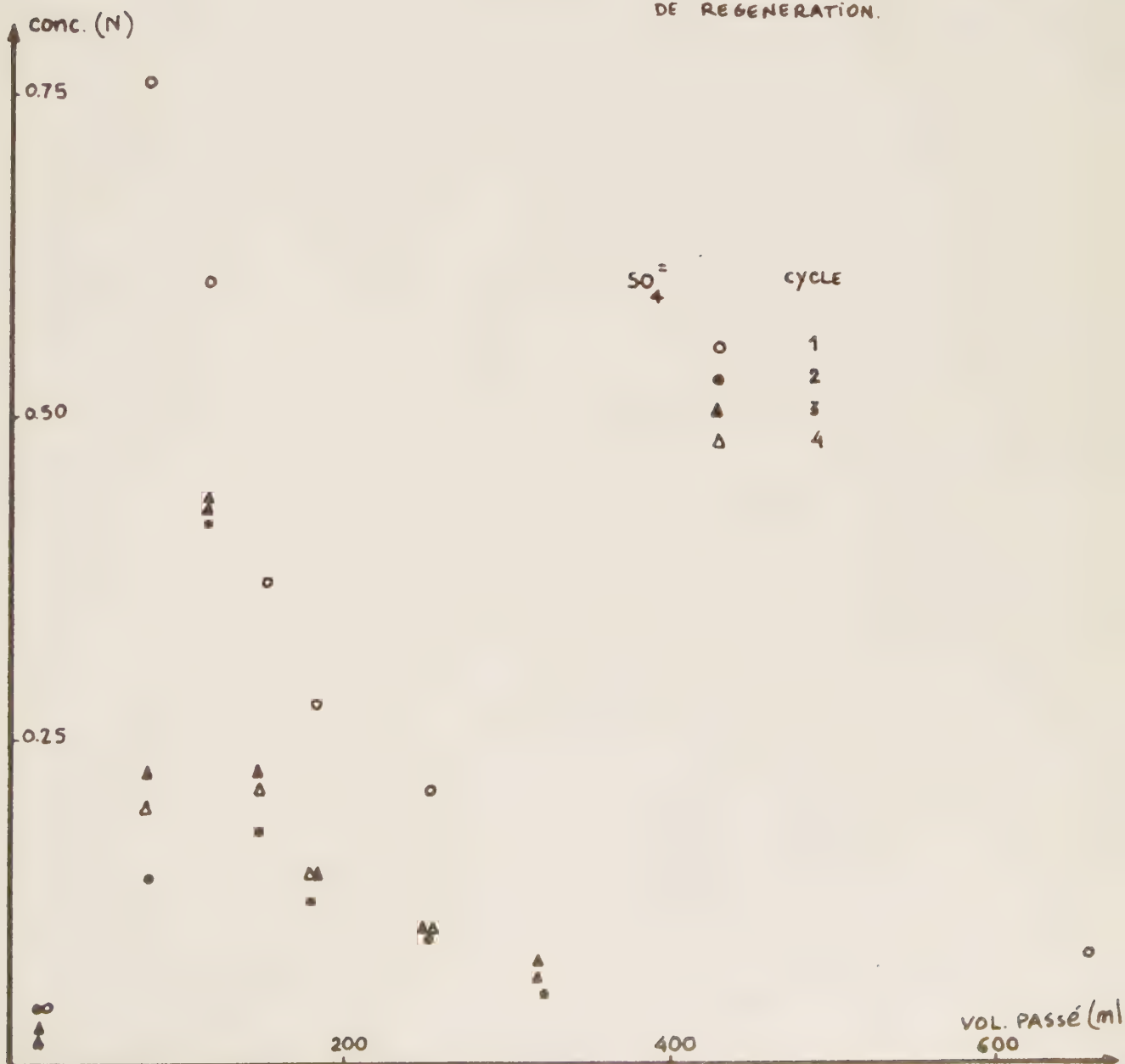


FIGURE D2 : EXPÉRIENCE CYCLIQUE - FRONTS DE RÉGÉNÉRATION.



NOM DE L'ETUDIANT : RODRIGUES Allrio

NATURE DE LA THESE : DOCTEUR INGENIEUR

VU, APPROUVE

A PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 8 Octobre 1972

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

